

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES
DPTO. DE INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL Y DEL MEDIO AMBIENTE

Migración de Productos de Degradación de Poli(ácido láctico) de Envases a Simulantes de Alimentos. Estudio Espectroscópico.

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Ingeniería Química

Febrero de 2017, Madrid

Tutores:

Joaquín Martínez Urreaga

Freddys R. Beltrán González

Ana Inés Alarcón Martínez

Agradecimientos

Desde estas líneas quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas que me han apoyado y ayudado en mi trayectoria profesional, y más concretamente, en la elaboración de la presente Trabajo Fin de Grado.

En primer lugar, quiero agradecer a mis tutores del proyecto, Joaquín Martínez y Freddys Beltrán, porque se han involucrado totalmente con la realización del mismo. Gracias a su tiempo, consejos y correcciones he podido llevar a cabo este proyecto satisfactoriamente. También quería agradecer a María Ulagares de la Orden, por recibirme con tanta disposición para atender a mis preguntas.

De igual manera, me gustaría agradecer a todo el departamento de Química I por su amabilidad y disposición, a Rodrigo y Elena por ayudarme y por hacer el trabajo más fácil.

Como no, agradecer a mis compañeros de universidad, que con los cuales, en los últimos años nos hemos tirado mucho tiempo juntos, realizando prácticas, estudiando, y sobretodo pasándolo bien, porque, aunque haya habido épocas de mucho agobio, siempre había alguien que conseguía sacar una sonrisa a todos y nos olvidáramos por momento de dicho agobio. Gracias por toda vuestra ayuda.

También me gustaría agradecer a mi familia, a mis padres y mi hermana, por sus sabios consejos y su comprensión. Siempre habéis estado ahí para mí.

Finalmente, mis amigos. No solo habéis estado ahí para apoyarnos entre nosotros en los momentos difíciles, sino que también hemos tenido nuestras charlas y momentos inolvidables que siempre quedaran en nuestra memoria.

Abreviaturas

FTIR: Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

LC/MS: Cromatografía líquida-espectrometría de masas

LD₅₀: Dosis letal media

PA: Poliamida

PBS: Succinato de polibutileno

PDLA: Poli(ácido D-láctico)

PDLLA: Poli(ácido DL-láctico)

PE: Polietileno

PEF: Furanoato de polietileno

PET: Polietilentereftalato

PHA: Polihidroxialcanoatos

PLA: Poli(ácido láctico)

PLLA: Poli(ácido L-láctico)

PP: Polipropileno

PS: Poliestireno

PVC: Poli(cloruro de vinilo)

ROP: Polimerización de apertura de anillo

T_g: Temperatura de Transición vítrea

UV-Vis: Espectroscopia Ultravioleta-Visible

Resumen Ejecutivo

Cada día surgen nuevos e interesantes avances en la producción de polímeros enfocados a mejorar nuestra calidad de vida. Sin embargo, la excesiva explotación de los polímeros producidos en masa para envases desechables ha provocado que, en todo el mundo, la contaminación por plásticos se haya convertido en un grave problema.

Desde que comenzó a abordarse el tema de la lucha contra el cambio climático, la reducción de las reservas de petróleo y la preocupación por la acumulación de residuos plásticos en océanos y suelos, se ha impulsado una reciente investigación sobre el desarrollo de nuevos polímeros obtenidos de fuentes naturales renovables. Entre ellos destacan los bioplásticos biodegradables, capaces de reducir significativamente el impacto medioambiental.

Entre los bioplásticos más prometedores se encuentra el poli(ácido láctico) (PLA), el cual posee características similares al PET y al poliestireno. Debido a su biodegradabilidad, sus buenas propiedades ópticas y mecánicas y su fácil procesabilidad, éste bioplástico se emplea en numerosas aplicaciones, como el envasado de alimentos. Debido a esto, las previsiones del mercado apuntan a que la capacidad productiva global del PLA aumentará cuatro veces entre 2014 y 2020. Por ello, se ha planteado la posibilidad de reutilizar y reciclar estos materiales y, así, reducir las cantidades de materia prima necesarias.

No obstante, para comprobar si el reciclado mecánico del PLA es viable, se debe comparar las propiedades del material reciclado con las del material virgen. Entre estas propiedades destacan las propiedades mecánicas, las propiedades ópticas, las propiedades de transporte y la estabilidad y la resistencia a la degradación.

La idea central en este proyecto es estudiar la migración, es decir, la transferencia de sustancias de los envases a los alimentos. El uso creciente de materiales biodegradables para el envasado, como el PLA, y la posibilidad de degradación durante el contacto con los alimentos han originado la preocupación por la migración de productos de descomposición tales como monómeros, oligómeros y otros productos de degradación.

Entre los posibles migrantes, se encuentran el ácido láctico, la lactida, el ácido lactoil-láctico y oligómeros. Tras un periodo corto de tiempo, estos migrantes pueden reaccionar obteniéndose como producto final el ácido láctico. Dado que el ácido láctico en cantidades

elevadas resulta tóxico para el cuerpo humano, es imprescindible estudiar qué cantidad de ácido láctico migra al alimento que se encuentra en contacto con PLA. Este estudio debe realizarse en condiciones similares en el PLA virgen y en el PLA reciclado, para poder comparar los resultados y comprobar que el PLA reciclado no presenta una migración inaceptable al alimento contenido. En este proyecto se ha estudiado la migración en el PLA virgen, y más adelante se estudiará, en otro proyecto dentro del mismo grupo de investigación, la migración en PLA reciclado, para comparar los resultados.

Para llevar a cabo este estudio, se extruyó PLA y se elaboraron filmes de espesor similar a los envases de alimentos en una prensa de platos calientes. Después, dichos filmes se sumergieron en agua desionizada y en un medio básico a una temperatura de 40 °C durante 30 días y a 60 °C durante 48 horas. De esta manera, se ha podido estudiar el comportamiento del PLA a lo largo del tiempo a distintas temperaturas y el efecto del pH sobre la migración de productos de degradación al medio. Los resultados se han comparado con la migración en una disolución de ácido acético, que está reconocida como un simulante adecuado de alimentos ácidos.

Para caracterizar los filmes de material virgen en este trabajo, antes y después de la inmersión en los diferentes medios, se ha empleado la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Los productos migrados a los simulantes de alimentos se han caracterizado mediante espectroscopía UV-Visible. Además, este estudio servirá para estudiar la posibilidad del empleo de espectroscopía UV-Visible para la caracterización de los productos migrados de la degradación del PLA, un método rápido que además está disponible en la mayoría de los laboratorios.

Inicialmente, se han caracterizado en ambos medios los espectros UV del ácido láctico y la lactida. Esto ha permitido obtener información para detectar la presencia de ácido láctico y/o lactida en los líquidos estudiados, mediante una banda de absorción a 212 nm. Además, aparece una banda débil a 270 nm que es más intensa en el caso de la lactida.

En este estudio, se ha podido comprobar que la espectroscopia UV aporta información útil sobre la naturaleza química de los productos de degradación de PLA que migran al líquido.

En primer lugar, los espectros medidos en agua a 40 °C muestran una evolución temporal (Figura 1), siendo diferentes a distintos tiempos debido a que los productos que migran del PLA al agua son diferentes en función del tiempo de degradación o a que dichos productos se degradan con el paso del tiempo. Además, en estas condiciones no se libera ácido láctico desde el PLA ni se forma en cantidades apreciables en 30 días. Por otro lado, se observan

bandas a 252, 236 y 224 nm que pueden corresponder a diferentes oligómeros y dímeros del ácido láctico.

Los resultados son diferentes cuando el ensayo se hace a 60 °C, por encima de la T_g del PLA (Figura 2). Se observa la presencia de ácido láctico en el medio, resultado de la migración directa desde el plástico o de la hidrólisis de los productos migrados, que será más rápida a 60 que a 40 °C.

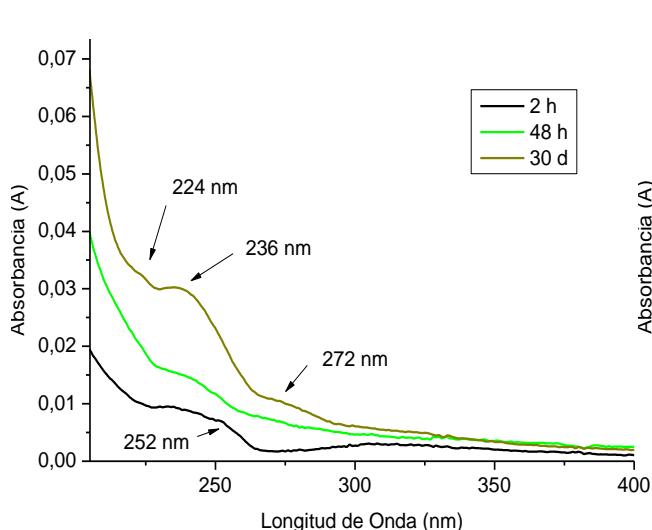


Figura 1 -. Espectros UV-Vis de productos de migración en agua a 40 °C a lo largo del tiempo

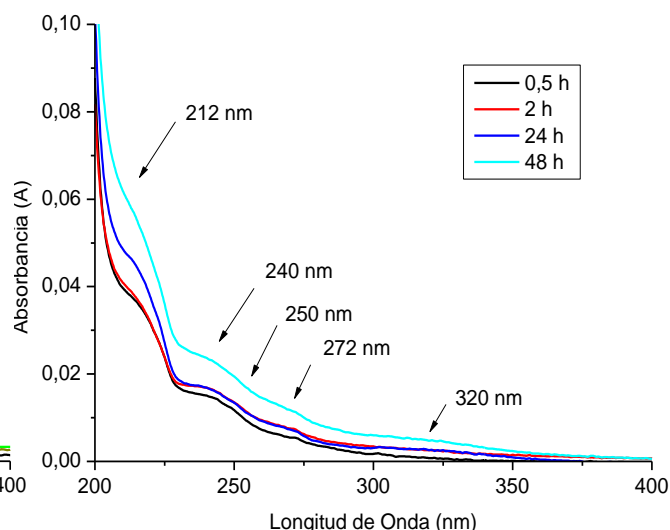


Figura 2 -. Espectros UV-Vis de los productos de migración en agua a 60 °C a lo largo del tiempo

En medio básico, se observa un comportamiento similar al observado en agua. A 60 °C en medio básico aparecen dos bandas a 221 y 240 nm que aumentan de intensidad. Sin embargo, en este caso no se observa la formación de ácido láctico.

La cinética es similar en ambos medios, con diferencias próximas a las incertidumbres (Figura 3). La única pequeña diferencia es que inicialmente la migración parece más rápida en NaOH, aunque luego parece que crece más en agua. Esto podría indicar que la degradación del PLA por hidrólisis no es catalizada por bases de manera importante.

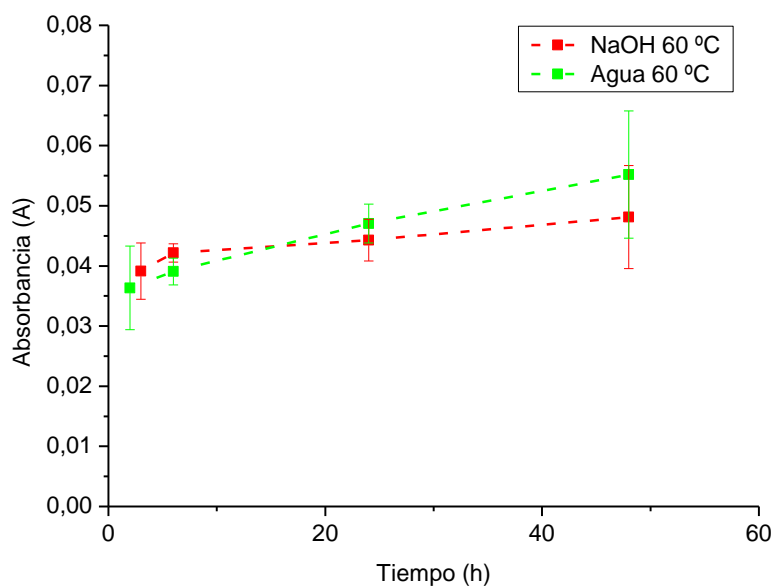


Figura 3 -. Evolución temporal de la absorbancia a 216 nm a 60 °C en los dos medios.

Para caracterizar el PLA y comprobar los cambios estructurales se midió el espectro infrarrojo de las diferentes muestras (FTIR). En el espectro (Figuras 4 y 5), se observa que se ha producido la cristalización del PLA sumergido a 60 °C en ambos medios como consecuencia de un aumento del orden molecular, reduciendo la permeabilidad y alterando sus propiedades mecánicas. Además, los espectros muestran que se ha desarrollado en ambos medios una mezcla de diferentes formas cristalinas.

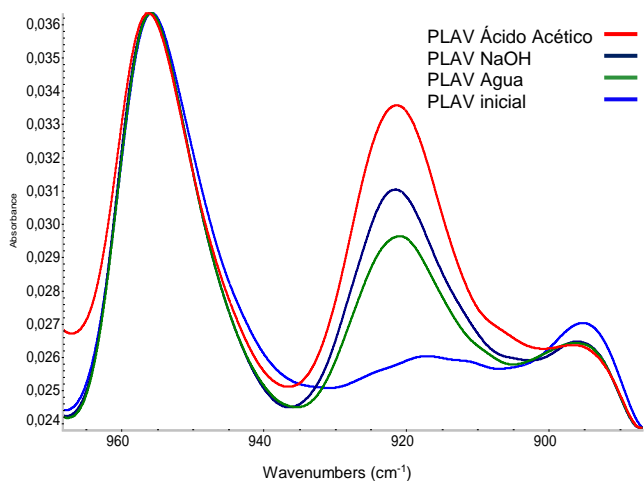


Figura 4 -. Espectro FTIR del PLA virgen y del PLA sumergido a 60 °C [885-970 cm^{-1}]

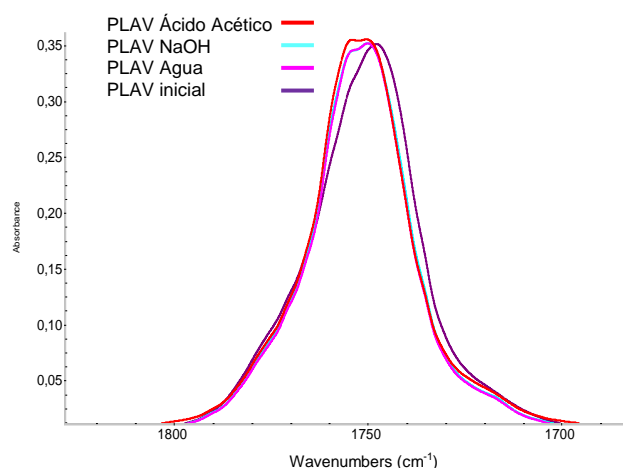


Figura 5 -. Espectro FTIR del PLA virgen y del PLA sumergido a 60 °C [1675-1875 cm^{-1}]

Por otro lado, se ha comparado los resultados con una disolución de acético al 3 %, para relacionar los resultados con la degradación de PLA en los simulantes de alimentos. Los espectros muestran que en medio ácido se producen mayores cambios estructurales, sugiriendo que la degradación de PLA es mayor. Esto indica que los ácidos catalizan la

degradación hidrolítica, formándose más moléculas pequeñas y se facilita la cristalización del PLA.

En breve los resultados obtenidos en este proyecto con PLA virgen serán comparados con los resultados correspondientes al PLA reciclado, que se medirán en otros proyectos dentro del mismo grupo de investigación. El objetivo es evaluar si la degradación y migración del reciclado son comparables a las del virgen y obtener así información para saber si el reciclado puede usarse en envases.

En resumen, en este proyecto se ha estudiado la migración de productos de degradación de PLA virgen, y el efecto que tiene en esa migración la naturaleza del medio (más específicamente el pH). Se han estudiado también las transformaciones que sufre el PLA en contacto con los diferentes medios. Se ha demostrado que la espectroscopia UV puede aportar información sobre los productos de migración.

Códigos UNESCO

2301.01 Espectroscopia de Absorción

2301.08 Espectroscopia de Infrarrojos

2304.22 Estabilidad de las Macromoléculas

3312.10 Plásticos

3312.12 Ensayo de Materiales

ÍNDICE:

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | INTRODUCCIÓN..... | 14 |
| 1.1 | OBJETIVOS | 18 |
| 2 | ESTADO DEL ARTE | 19 |
| 2.1 | BIOPLÁSTICOS | 19 |
| 2.1.1 | DEGRADACIÓN BIOLÓGICA | 19 |
| 2.1.2 | SITUACIÓN DE LOS BIOPLÁSTICOS EN EUROPA..... | 20 |
| 2.2 | POLI(ÁCIDO LÁCTICO) (PLA)..... | 22 |
| 2.2.1 | SÍNTESIS DE PLA | 22 |
| 2.2.2 | PROPIEDADES DEL PLA | 26 |
| 2.2.3 | APLICACIONES DEL PLA | 27 |
| 2.3 | MIGRACIÓN..... | 28 |
| 2.3.1 | MIGRACIÓN DE PLA..... | 29 |
| 2.3.2 | TOXICIDAD | 32 |
| 2.3.3 | LEGISLACIÓN | 33 |
| 2.4 | INTRODUCCIÓN A LAS TÉCNICAS EXPERIMENTALES..... | 34 |
| 2.4.1 | ESPECTROSCOPÍA UV-VISIBLE (UV-VIS)..... | 34 |
| 2.4.2 | ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) | 35 |
| 3 | MATERIALES Y EQUIPOS | 38 |
| 3.1 | MATERIALES DE PARTIDA | 38 |
| 3.1.1 | POLI(ÁCIDO LÁCTICO) | 38 |
| 3.1.2 | AGUA DESIONIZADA E HIDRÓXIDO DE SODIO (NAOH) | 38 |
| 3.1.3 | OTROS REACTIVOS..... | 38 |
| 3.2 | DESCRIPCIÓN DE EQUIPOS | 39 |
| 3.2.1 | OBTENCIÓN DE PLA VIRGEN POR EXTRUSIÓN..... | 39 |
| 3.2.2 | OBTENCIÓN DE FILMES DE PLA VIRGEN..... | 40 |
| 3.2.3 | INMERSIÓN DE LAS PROBETAS..... | 42 |
| 3.2.4 | ESPECTROSCOPÍA UV-VISIBLE (UV-VIS) | 42 |
| 3.2.5 | ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) | 43 |
| 4 | RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 44 |
| 4.1 | MIGRACIÓN..... | 45 |

| | | |
|-----------|--|------------------|
| 4.1.1 | CARACTERIZACIÓN UV-VIS DE LOS POSIBLES MIGRANTES EN LA DEGRADACIÓN DEL PLA | 45 |
| 4.1.2 | CALIBRACIÓN | 48 |
| 4.1.3 | MIGRACIÓN EN AGUA | 51 |
| 4.1.4 | MIGRACIÓN EN MEDIO BÁSICO | 56 |
| 4.1.5 | COMPARACIÓN LA VELOCIDAD DE DEGRADACIÓN EN LOS DOS MEDIOS..... | 59 |
| 4.2 | CARACTERIZACIÓN DE LOS CAMBIOS DEL PLA EN LOS DIFERENTES MEDIOS | 59 |
| 4.2.1 | ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) | 59 |
| 5 | <u>CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS</u> | <u>67</u> |
| 5.1 | CONCLUSIONES | 67 |
| 5.2 | TRABAJOS FUTUROS | 68 |
| 6 | <u>IMPACTO SOCIAL Y MEDIOAMBIENTAL</u> | <u>69</u> |
| 7 | <u>MEMORIA ECONÓMICA</u> | <u>72</u> |
| 8 | <u>ESTRUCTURA Y DESARROLLO TEMPORAL DEL PROYECTO</u> | <u>76</u> |
| 9 | <u>REFERENCIAS</u> | <u>77</u> |
| 10 | <u>ANEXO A</u> | <u>81</u> |
| 10.1 | FICHA TÉCNICA DE PLA | 81 |
| 10.2 | FICHA TÉCNICA ÁCIDO LÁCTICO Y LACTIDA..... | 85 |
| 11 | <u>ANEXO B</u> | <u>93</u> |
| 11.1 | NORMATIVA | 93 |

Índice de Figuras:

| | |
|--|----|
| Figura 2.1 -. Producción de bioplásticos biodegradables (2016 vs. 2021) (3) | 21 |
| Figura 2.2 -. Producción global de bioplásticos (3) | 21 |
| Figura 2.3 -. Fórmula química de PLA (5)..... | 22 |
| Figura 2.4 -. Síntesis química de ácido láctico (13) | 23 |
| Figura 2.5 -. Métodos de polimerización para obtener PLA (5) | 24 |
| Figura 2.6 -. Esteroisómeros de lactida (5) | 25 |
| Figura 2.7 -. Reacción de polimerización de PLA mediante apertura de anillo (ROP) (5) | 25 |
| Figura 2.8 -. Proceso de producción de PLA (13) | 26 |
| Figura 2.9 -. Segunda ley de Fick (16)..... | 29 |
| Figura 2.10 -. Modelo de Crank (16)..... | 29 |
| Figura 2.11 -. Fórmula química de los posibles migrantes del PLA (5) | 30 |
| Figura 2.12 -. Niveles electrónicos de energía en la molécula y transiciones posibles entre ellos (19) | 35 |
| Figura 2.13 -. Formas de vibraciones moleculares (20) | 36 |
| Figura 3.1 -. Microextrusora de doble husillo Rondol Microlab Twin Screw | 39 |
| Figura 3.2 -. Prensa de platos calientes PL-15 | 41 |
| Figura 3.3 -. Espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 35 | 43 |
| Figura 3.4 -. Espectrofotómetro Infrarrojo Nicolet iS10 | 44 |
| Figura 4.1 -. Espectro UV-Vis de ácido láctico y lactida en agua | 45 |
| <i>Figura 4.2 -. Espectro UV-Vis de ácido láctico y lactida en NaOH</i> | 46 |
| Figura 4.3 -. Ampliación del espectro UV-Vis de ácido láctico y lactida en agua | 47 |
| Figura 4.4 -. Ampliación del espectro UV-Vis de ácido láctico y lactida en NaOH..... | 48 |
| <i>Figura 4.5 -. Espectro UV-Vis de disoluciones de diferente concentración de ácido láctico en agua</i> | 49 |
| Figura 4.6 -. Espectro UV-Vis de disoluciones de ácido láctico de diferente concentración en NaOH | 49 |
| Figura 4.7 -. Recta de calibración de ácido láctico en agua a 212 nm | 50 |
| Figura 4.8 -. Recta de calibración de ácido láctico en NaOH a 212 nm | 50 |
| Figura 4.9 -. Espectros UV-Vis de productos de migración en agua a 40 °C a lo largo del tiempo. | 51 |
| Figura 4.10 -. Espectros UV de ácido acético en agua a diferentes concentraciones (23)... | 53 |
| Figura 4.11 -. Espectros UV-Vis de los productos de migración en agua a 60 °C a lo largo del tiempo. | 54 |
| Figura 4.12 -. Absorbancia del agua a 212 nm a lo largo del tiempo a 60 °C..... | 55 |

| | |
|---|-----------|
| Figura 4.13 -. Espectros UV de los productos de migración en NaOH a 40 °C a lo largo del tiempo | 56 |
| Figura 4.14 -. Espectros UV-Vis de NaOH a 60 °C a lo largo del tiempo | 57 |
| Figura 4.15 -. Evolución temporal de la absorbancia a 221 nm en NaOH a 60 °C. | 57 |
| Figura 4.16 -. Comparación de las evoluciones temporales de la absorbancia a 221 nm en NaOH a 40 y 60 °C. | 58 |
| Figura 4.17 -. Evolución temporal de la absorbancia a 216 nm a 60 °C en los dos medios. | 59 |
| Figura 4.18 -. Espectro FTIR del PLA virgen y del PLA sumergido en agua a 40 y 60 °C.... | 60 |
| Figura 4.19 -. Espectro FTIR del PLA virgen y del PLA sumergido en agua a 40 y 60 °C. Ampliación de la zona 3000-3500 cm ⁻¹ | 61 |
| Figura 4.20 -. Espectro FTIR del PLA virgen y del PLA sumergido en agua a 40 y 60 °C [1700-1795 cm ⁻¹] | 62 |
| Figura 4.21 -. Espectro FTIR del PLA virgen y del PLA sumergido en agua a 40 y 60 °C [885-970 cm ⁻¹] | 63 |
| <i>Figura 4.22 -. Espectro FTIR del PLA virgen y del PLA sumergido en NaOH a 40 y 60 °C[885-970cm⁻¹]</i> | <i>64</i> |
| Figura 4.23 -. Espectro FTIR del PLA virgen y del PLA sumergido a 60 °C [885-970 cm ⁻¹] . | 65 |
| Figura 4.24 -. Espectro FTIR del PLA virgen y del PLA sumergido a 60 °C [1675-1875 cm ⁻¹] | 65 |
| Figura 6.1 -. Ciclo de vida de los bioplásticos (3)..... | 70 |
| Figura 7.1 -. Gráfico de costes totales de proyecto..... | 75 |
| Figura 8.1 -. Diagrama de Gantt | 76 |

Índice de Tablas:

| | |
|---|----|
| Tabla 3.1 -. Perfil de temperaturas | 40 |
| Tabla 3.2 -. Tiempos y temperaturas de inmersión de PLA | 42 |
| Tabla 7.1 -. Costes de los equipos del laboratorio | 74 |
| Tabla 7.2 -. Coste total del TFG | 74 |

1 INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas se ha producido un rápido desarrollo de los polímeros, lo que ha contribuido a un gran avance mejorando por completo nuestro día a día. Sin embargo, debido a los progresos en la síntesis de estos polímeros, se han reducido considerablemente los costes de producción de los plásticos como polietilentereftalato (PET), poli(cloruro de vinilo) (PVC), polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS) o poliamida (PA), lo que ha impulsado su uso hasta explotar su producción en masa para envases desechables. Así, en todo el mundo, la contaminación polimérica se ha convertido en un grave problema. Algunos de estos polímeros sintéticos derivados del petróleo requieren cientos de años para degradarse completamente en componentes inofensivos para el suelo (1). Esta situación, junto con la reducción de las reservas de petróleo, ha fomentado una investigación muy importante sobre el desarrollo de polímeros obtenidos de fuentes renovables.

Los plásticos obtenidos de fuentes renovables tienen la ventaja sobre los plásticos convencionales de reducir la dependencia de los limitados recursos fósiles y reducir las emisiones de gases de efecto invernadero. Estos polímeros se consideran bioplásticos, al igual que aquellos polímeros obtenidos de petróleo que son biodegradables. En la actualidad, los bioplásticos sólo representan menos del uno por ciento de los 300 millones de toneladas de plásticos producidos anualmente. Pero a medida que la demanda va aumentando y surgen materiales, aplicaciones y productos más sofisticados, el mercado va creciendo consiguiendo un aumento de un 20 a un 100 por ciento al año (2).

Marcas como Procter & Gamble, Coca-Cola, Danone, Puma, Samsung, IKEA, Tetra Pak, Heinz o Toyota ya han introducido los primeros productos hechos con bioplásticos a gran escala en Europa. Muchos más, incluyendo Lego, han anunciado planes para introducir dichos productos en un futuro próximo (3).

Entre los bioplásticos más prometedores se encuentra el poli(ácido láctico) (PLA), el cual posee características similares al PET y al poliestireno. Debido a su biodegradabilidad, sus buenas propiedades ópticas y mecánicas y su fácil procesabilidad, éste biopolímero se emplea en numerosas aplicaciones. Presenta un amplio rango de propiedades debido a que existen diferentes grados, con distinto peso molecular, estereoquímica y morfología, variando desde el estado amorfo hasta el estado semicristalino.

El PLA se obtiene principalmente a través de dos procesos diferentes: condensación y polimerización. La técnica de polimerización más común se conoce como polimerización de apertura de anillo (ROP). Este es un proceso que utiliza catalizadores metálicos en combinación con lactida (el dímero cíclico del ácido láctico) para crear moléculas de PLA más grandes. El proceso de condensación directa de ácido láctico es similar, siendo la diferencia principal la temperatura durante el procedimiento y los subproductos que se liberan como consecuencia de la reacción (4; 5).

Los primeros estudios mostraron que el PLA es un material económicamente viable para su uso como polímero de envasado (5; 6; 7). Estudios médicos han demostrado que el nivel de ácido láctico que migra a los alimentos de envases es mucho menor que la cantidad de ácido láctico utilizado en los ingredientes alimentarios comunes. Por lo tanto, los polímeros derivados del ácido láctico pueden ser buenos candidatos para aplicaciones de envasado.

El PLA es producido por numerosas empresas en todo el mundo, como NatureWorks (8). Según un reciente análisis del mercado realizado por European Bioplastics (3), el PLA aumentará su producción, esperando un crecimiento de cuatro veces entre 2014 y 2020. Por este motivo, se debe pensar en los posibles efectos que este crecimiento pueda causar a largo plazo.

Uno de los posibles debates sería la cantidad de cultivos empleados para la producción de PLA. Hoy en día, el PLA está hecho del almidón extraído de la caña de azúcar, el maíz, la remolacha azucarera y la yuca. Según los datos recopilados por European Bioplastics (3), las tierras utilizadas para cultivar la materia prima destinada a bioplásticos ascendieron a aproximadamente 0,68 millones de hectáreas en 2014, lo que representó el 0,01 por ciento del área agrícola global, y se prevé que las cifras llegarán a alcanzar los 1,4 millones de hectáreas en 2019, lo que equivale a las hectáreas que destina Uruguay para sus cultivos. Esto nos lleva a la cuestión de si es éticamente acertado o no el empleo de estas tierras para la fabricación de materiales en vez de destinarlo a cultivos para la alimentación.

Por ello, se ha planteado la posibilidad de reutilizar y reciclar estos materiales y así reducir las cantidades de materia prima necesarias. Según algunos autores, el PLA es un bioplástico que es potencialmente reciclable, pero para el cual no existe una corriente de reciclaje por separado. Sin embargo, la correspondiente tecnología de clasificación ya está disponible. El reciclaje del PLA después de su uso será factible tan pronto como los volúmenes comerciales y las ventas aumenten lo suficiente como para cubrir las inversiones requeridas.

No obstante, para comprobar si el reciclado mecánico del PLA es viable se debe comparar las propiedades del material reciclado con las del material virgen. Entre estas propiedades destacan las propiedades mecánicas, las propiedades ópticas, las propiedades de transporte y la estabilidad y la resistencia a la degradación.

Concretamente, en este proyecto, se estudia la migración, es decir, la transferencia de sustancias de los envases a los alimentos. El uso creciente de materiales biodegradables para el envasado, como el PLA, y la posibilidad de degradación durante el contacto con los alimentos han originado la preocupación por la migración de productos de descomposición tales como monómeros, oligómeros y otros productos de degradación.

Entre los posibles migrantes, se encuentran el ácido láctico, la lactida, el ácido lactoil-láctico y oligómeros. Tras un periodo corto de tiempo, estos migrantes pueden reaccionar obteniéndose como producto final el ácido láctico. Dado que el ácido láctico en cantidades elevadas resulta tóxico para el cuerpo humano, es imprescindible estudiar qué cantidad de ácido láctico migra al alimento que será ingerido y que se encuentra en contacto con el PLA. Este estudio debe realizarse en condiciones similares en el PLA virgen y en el PLA reciclado, para poder comparar los resultados y comprobar que el PLA reciclado no genera una migración inaceptable al alimento contenido. En este proyecto se ha estudiado la migración en el PLA virgen, y más adelante se estudiará en otro proyecto dentro del mismo grupo de investigación la migración en PLA reciclado, para comparar los resultados.

Para llevar a cabo este estudio, se extruyó PLA y se elaboraron filmes de espesor similar a los envases de alimentos en una prensa de platos calientes. Después, se sumergieron en agua desionizada y en un medio básico a una temperatura de 40 °C durante 30 días y a 60 °C durante 48 horas. De esta manera se ha podido estudiar el comportamiento del PLA a lo largo del tiempo a distintas temperaturas y el efecto del pH sobre la migración de productos de degradación al medio. Los resultados se han comparado con la migración en una disolución de ácido acético, que está reconocida como un simulante adecuado de alimentos ácidos.

Para caracterizar los filmes de material virgen en este trabajo, antes y después de la inmersión en los diferentes medios, se han empleado distintas técnicas de caracterización de polímeros como la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y la espectroscopía UV-Visible (UV-Vis). Estas técnicas han permitido estudiar la degradación del plástico en contacto con alimentos, que está muy relacionada con la migración de los productos de degradación al alimento. Los productos migrados a los simulantes de alimentos se han caracterizado

mediante espectroscopía UV-Visible. Generalmente, los estudios ya realizados sobre los productos de migración del PLA se han llevado a cabo mediante cromatografía líquida-espectrometría de masas (LC/MS) (9), precedida por etapas de preconcentración de las muestras. Se trata de una técnica de elevada sensibilidad, pero lenta y costosa, y no se encuentra al alcance de todos los laboratorios. Por lo tanto, este estudio también servirá para estudiar la posibilidad de otra forma de caracterización más rápida, la espectroscopía UV-Visible, que además está disponible en la mayoría de los laboratorios.

Los resultados y conclusiones obtenidos en este proyecto servirán para evaluar las técnicas empleadas y para comparar más adelante la migración en envases de PLA virgen y de PLA reciclado y, por ende, comprobar los efectos que pueda ocasionar el proceso de reciclado sobre la migración. De esta manera, se colaborará en la actual investigación del grupo sobre la gestión de residuos y el reciclado mecánico de PLA.

1.1 OBJETIVOS

Los objetivos principales del proyecto son:

- ❖ Estudiar la degradación de PLA virgen en contacto con alimentos húmedos y la liberación (migración) de productos de degradación al medio.
- ❖ Evaluar la utilidad de la espectroscopía UV-Visible (UV-Vis) en la caracterización de los productos migrados en los diferentes medios.

Para llevar a cabo dichos objetivos, se definen los siguientes subobjetivos:

- Obtener filmes de PLA virgen.
- Caracterizar el material de partida.
- Caracterizar los migrantes en los diferentes medios simulantes mediante espectroscopía UV-Vis.
- Evaluar los cambios producidos en la naturaleza química y la estructura del material, debido a la degradación, mediante espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier y espectroscopia UV-Vis.
- Estudiar la aplicabilidad de la espectroscopia UV-Visible del líquido de inmersión para aportar información sobre la migración.
- Analizar el efecto de la temperatura sobre la migración de productos de degradación del PLA a los diferentes simulantes de alimentos estudiados.
- Analizar el efecto de los diferentes medios estudiados, y específicamente el efecto del pH, sobre la migración del PLA

2 ESTADO DEL ARTE

2.1 BIOPLÁSTICOS

La mayor parte de los bioplásticos son polímeros que se generan a partir de fuentes naturales renovables, son a menudo biodegradables y no tóxicos. Éstos pueden ser producidos o bien por sistemas biológicos (microorganismos, plantas y animales), o sintetizados químicamente a partir de materias primas de origen natural (por ejemplo, azúcares, almidón, grasas o aceites naturales, etc.).

Hay tres grupos de bioplásticos, cada uno con sus propias características (3):

- Plásticos de fuentes renovables y no biodegradables, como el polietileno biológico o biopolietileno (bioPE), el bioPET o los poliuretanos de base biológica (bioPUR).
- Plásticos biodegradables y obtenidos de fuentes renovables, tales como poli(ácido láctico) (PLA), polihidroxialcanoatos (PHA), succinato de polibutileno (PBS) y mezclas de almidón.
- Plásticos que se basan en recursos fósiles pero que son biodegradables, tales como la policaprolactona (PCL).

La industria de los bioplásticos ha presentado numerosas soluciones técnicas y materiales innovadoras. Muchos plásticos de base biológica ofrecen nuevas propiedades para un rendimiento mejorado, incluyendo mayor transpirabilidad, mayor resistencia del material, espesor reducido y propiedades ópticas mejoradas. Materiales nuevos e innovadores como PLA, PHA o PBS ofrecen soluciones adicionales al final de la vida al ser compostables. Otros materiales nuevos, como el furanoato de polietileno al 100 % (PEF), presentan mejores propiedades de barrera que los polímeros establecidos y pueden reciclarse mecánicamente fácilmente (1).

2.1.1 DEGRADACIÓN BIOLÓGICA

La velocidad de la biodegradación depende de la temperatura (50-70 °C), la humedad, el número y el tipo de microorganismos. Generalmente, la biodegradación en casa o en un supermercado es muy baja en comparación con el compostaje. El proceso de compostaje de los bioplásticos para dar biomasa, agua y CO₂ tiene una duración de aproximadamente 6 -12 semanas (10).

Los bioplásticos deben biodegradarse de forma controlada. Algunos polímeros naturales (caucho, lignina) y algunos polímeros sintéticos como las poliolefinas son degradados biológicamente siguiendo un mecanismo de oxobiodegradación y que tarda en producir la suficiente mineralización necesaria para la biodegradación estándar. Además, a temperatura ambiente, la oxobiodegradación es un proceso más lento que la hidrobiodegradación. Scott y col. (11) explicaron que, durante la oxodegradación, las moléculas de alcoholes, aldehídos y cetonas biodegradables con baja masa molar se producen por peroxidación, iniciada por el calor o la luz, que son la causa principal de la pérdida de propiedades mecánicas de polímeros provenientes de hidrocarburos.

Además, para el proceso de degradación, son necesarias bacterias, hongos y enzimas que inician la bioasimilación dando lugar a la biomasa y el CO₂ y que finalmente forman el humus. Generalmente, los polímeros sintéticos contienen antioxidantes y estabilizantes añadidos para proteger el polímero contra la oxidación durante la operación de procesamiento y proporcionar la vida útil requerida. Aunque es necesario añadir antioxidante para mejorar el rendimiento de estos materiales, para el proceso de biodegradación es mejor no añadir estas moléculas durante el procesamiento del polímero.

De acuerdo con la norma europea UNE EN 13432 (2001) (12), donde se describen los requisitos de los envases y embalajes eliminables mediante compostaje y biodegradación, un producto que se define como compostable debe ser biodegradable y desintegrarse en periodo un máximo de 6 meses. Además, en esta norma se definen el ensayo y los criterios de evaluación para la aceptación final del envase, el cual no debe liberar sustancias peligrosas y no debe alterar la calidad del compost producido.

2.1.2 SITUACIÓN DE LOS BIOPLÁSTICOS EN EUROPA

La industria de los bioplásticos es un sector joven e innovador con un enorme potencial económico y ecológico para una bioeconomía circular baja en carbono, y que utilice los recursos de manera sostenible. La UE ha empezado a reconocer los numerosos beneficios de la economía basada en la bioenergía y está asignando fondos y recursos a la investigación y el desarrollo en este sector (8).

Se prevé que el mercado global de bioplásticos crecerá continuamente durante los próximos años. Según los últimos datos de mercado recopilados por European Bioplastics en colaboración con el nova-Institute (3), se prevé que las capacidades mundiales de producción

de bioplásticos crecerán de alrededor de 4,16 millones de toneladas en 2016 a aproximadamente 6,11 millones de toneladas en 2021.

Los plásticos biobasados, no biodegradables, como el PE y los poliuretanos están a la cabeza, mientras que el PLA será el conductor principal del crecimiento en el campo de los plásticos biobasados y biodegradables.

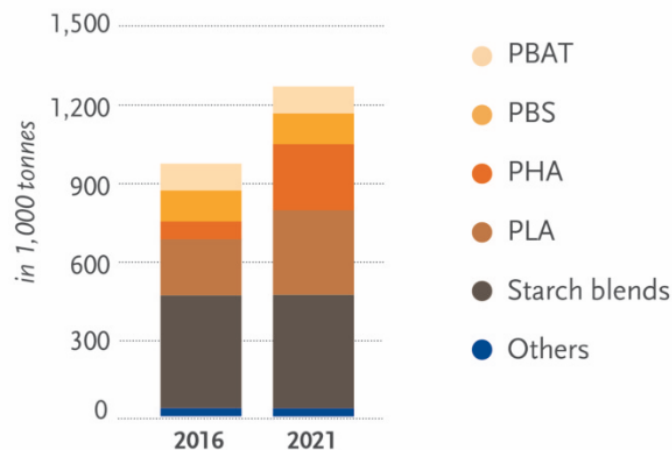


Figura 2.1 -. Producción de bioplásticos biodegradables (2016 vs. 2021) (3)

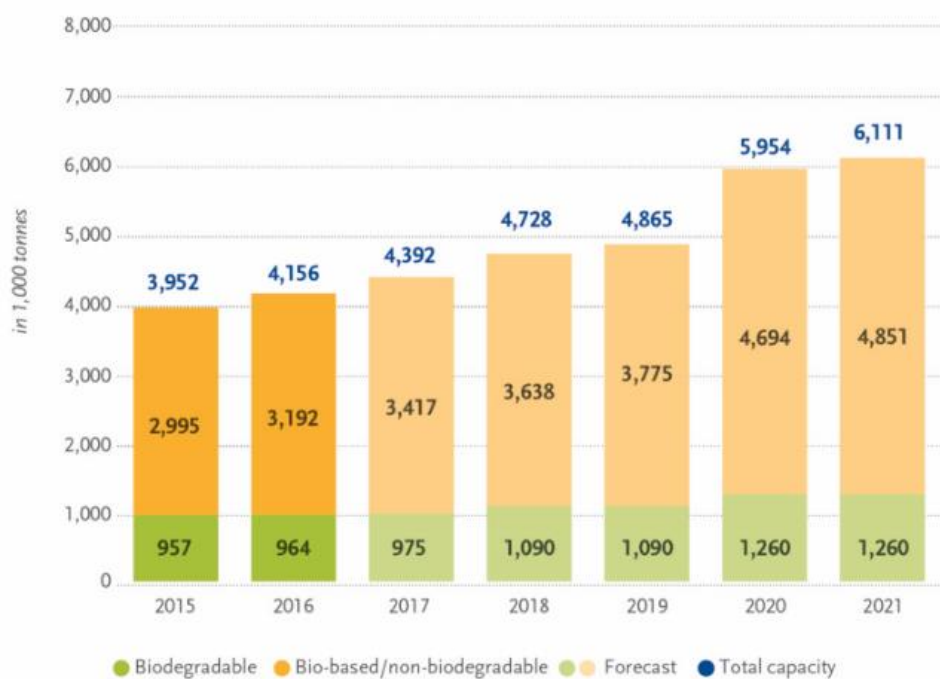


Figura 2.2 -. Producción global de bioplásticos (3)

2.2 POLI(ÁCIDO LÁCTICO) (PLA)

El PLA es un poliéster alifático cuya unidad constitucional básica, ácido láctico, se puede fabricar a partir de azúcar, maíz, remolacha azucarera, así como almidones de arroz, trigo y patata, que son recursos renovables fácilmente biodegradables. El PLA es un polímero versátil, reciclable y compostable (al menos alguno de sus grados), con alta transparencia, alto peso molecular y fácilmente procesable.

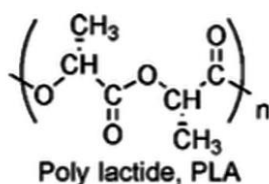


Figura 2.3 -. Fórmula química de PLA (5)

Su estructura presenta un carbono asimétrico, por lo que existen dos estereoisómeros D y L, siendo el L el que se obtiene de forma natural. Dependiendo de la relación de los enantiómeros L y D, las propiedades de PLA pueden variar considerablemente obteniéndose muy variados pesos moleculares y estructuras desde semicristalinas hasta amorfas. En general, el PLA comercial es un copolímero entre poli(ácido L-láctico) y poli (ácido D-láctico) con mayor contenido en el primero (13).

2.2.1 SÍNTESIS DE PLA

El PLA se produce mediante la polimerización del ácido láctico. A su vez, el ácido láctico se puede obtener mediante la fermentación anaeróbica de carbohidratos o por síntesis química.

El primer paso para la fermentación de carbohidratos es la extracción del azúcar o almidón mediante un proceso de molienda. En el caso de obtener almidón, este se convierte en azúcar mediante hidrólisis enzimática o ácida. Una vez obtenida la solución azucarada, se fermenta mediante microorganismos o bacterias.

Los procesos de fermentación para obtener ácido láctico se pueden clasificar según el tipo de bacteria utilizada en homofermentativos y heterofermentativos. El método más empleado en

la industria es la vía homofermentativa, debido a que se producen mayores rendimientos de ácido láctico y menores niveles de subproductos (14).

La mayoría de los procesos de fermentación en la actualidad utilizan un género de lactobacilos que produce una alta tasa de ácido láctico. Estas bacterias se clasifican como homofermentativas, y las condiciones generales de procesamiento incluyen un pH de 5,4 - 6,4, una temperatura de 38 - 42°C y una concentración baja de oxígeno. Actualmente, el más empleado es *Lactobacillus delbrueckii* (15).

Por otro lado, el ácido láctico producido mediante síntesis química se obtiene a partir de la reacción de acetaldehído con ácido cianhídrico (HCN) para dar lactonitrilo, el cual puede ser hidrolizado a ácido láctico; otro tipo de reacción se basa en la reacción a alta presión de acetaldehído con monóxido de carbono y agua en presencia de ácido sulfúrico como catalizador. En este caso, el producto es una mezcla racémica, que tiene propiedades amorfas con posibles aplicaciones como adhesivos biodegradables. Sin embargo, la producción por fermentación de carbohidratos ha sido hasta ahora el método más exitoso debido a la demanda del mercado de ácido láctico para envasado.



Figura 2.4 -. Síntesis química de ácido láctico (13)

Existen tres métodos de polimerización para la obtención de PLA de alto peso molecular (13): a) polimerización directa de condensación, b) condensación deshidratante azeotrópica y c) polimerización a través de la formación de lactida.

a) Polimerización directa de condensación: El ácido láctico puede ser polimerizado por condensación debido a la presencia de los grupos hidroxilo y carbonilo. A pesar de ser la vía más sencilla y económica, no tiene aplicación industrial ya que se obtiene un PLA de bajo peso molecular; un polímero vítreo quebradizo por lo que es necesario el uso de agentes de acoplamiento de cadena para aumentar el peso molecular, lo que incrementa su coste y la complejidad del proceso.

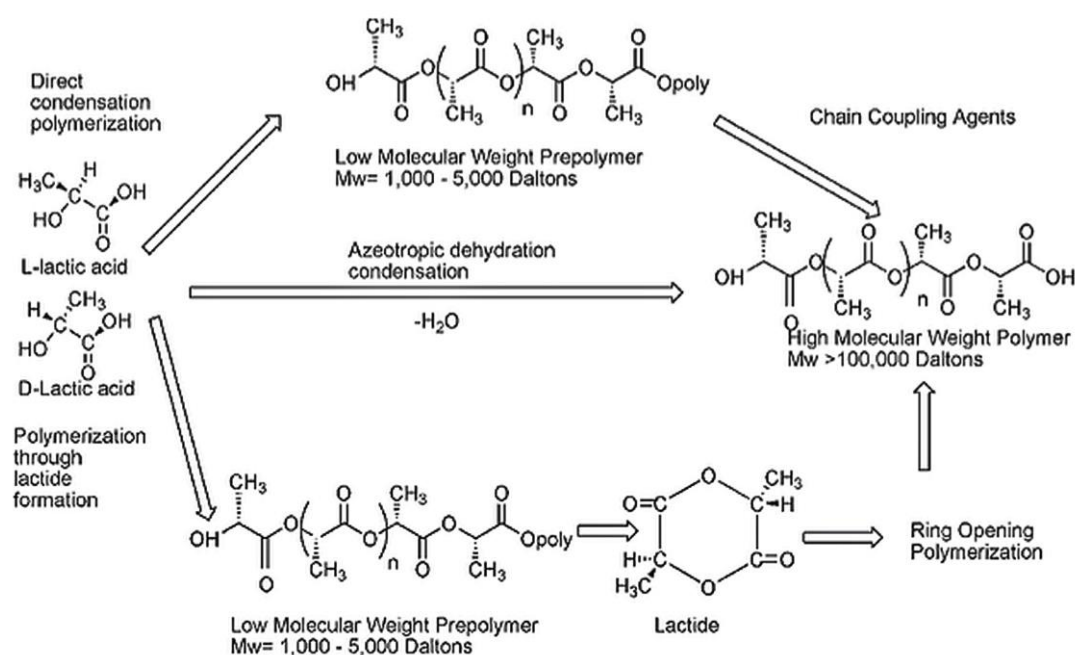


Figura 2.5 -. Métodos de polimerización para obtener PLA (5)

b) Condensación azeotrópica: Mediante esta vía se puede obtener PLA de alto peso molecular sin necesidad de agentes de acoplamiento. Para ello se emplean grandes cantidades de catalizador para aumentar la velocidad de la reacción. Sin embargo, los residuos del catalizador pueden causar problemas posteriores tales como degradación no deseada, velocidades incontroladas o toxicidad, lo que lo invalida para aplicaciones médicas. Para evitar estos problemas se puede desactivar el catalizador mediante ácidos o por precipitación y filtración del mismo.

c) Polimerización a través de la formación de lactida: Actualmente, es la vía que se utiliza para producir PLA comercial de alto peso molecular por lo que, a continuación, se explica de forma más detallada.

Este método consiste en la despolimerización catalítica de PLA de bajo peso molecular intermedio en condiciones de baja presión en una mezcla de L-lactida, D-lactida y Mesolactida. El porcentaje de estereoisómeros de lactida formados depende del estereoisómero de ácido láctico obtenido en la fermentación de dextrosa, la temperatura y el catalizador. En la siguiente figura (Fig. 2.6) se ilustra los distintos estereoisómeros de la lactida.

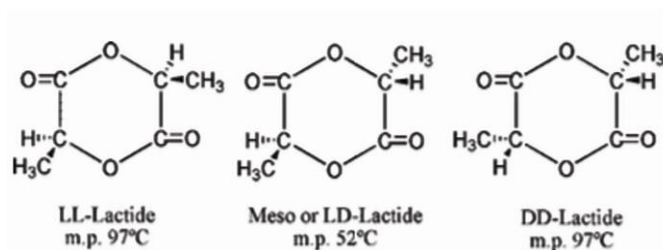


Figura 2.6 -. Esteroisómeros de lactida (5)

Posteriormente, se obtiene PLA de alto peso molecular mediante la apertura del anillo de la lactida (ROP) por dos vías: de forma catiónica, si se inicia la polimerización bien con ácido trifluorometanosulfónico (ácido triflico) o con triflato de metilo; o de forma aniónica, si se inicia con bases como el benzoato de potasio.

Los catalizadores comúnmente utilizados para la polimerización de lactida son sales metálicas de aluminio y estaño. La diferencia entre ambos reside en que los catalizadores basados en estaño son mejores catalizadores de transesterificación, más estables hidrolíticamente y más fáciles de usar en el proceso de polimerización. El proceso no genera agua y, por lo tanto, se puede lograr una amplia gama de pesos moleculares mediante el procedimiento. La reacción de polimerización esquemática y el proceso de ácido láctico se ilustran en las figuras Fig. 2.7 y Fig.2.8, respectivamente.

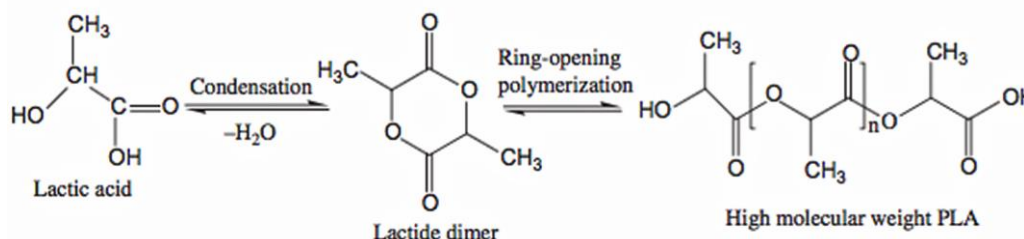


Figura 2.7 -. Reacción de polimerización de PLA mediante apertura de anillo (ROP) (5)

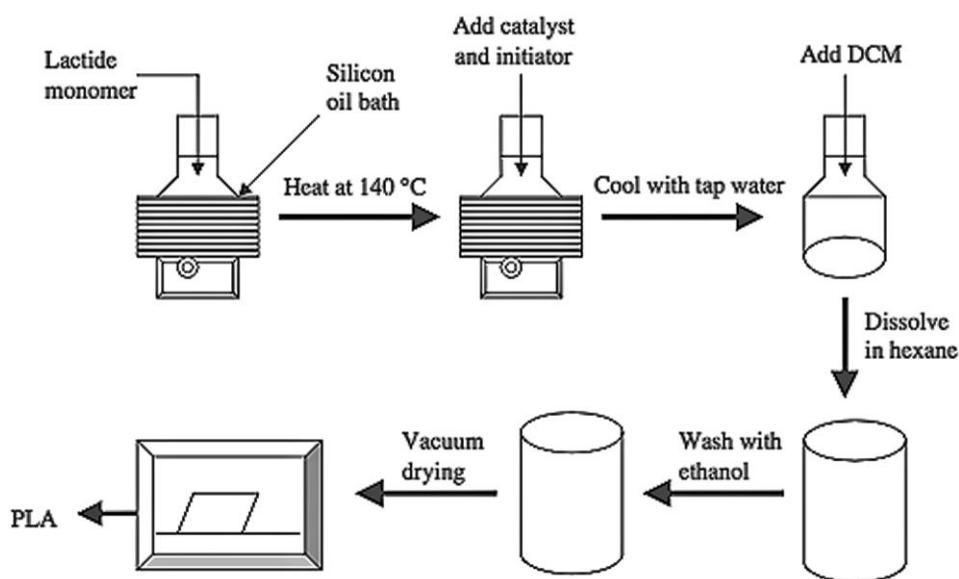


Figura 2.8 -. Proceso de producción de PLA (13)

El monómero sin reaccionar tiene que ser eliminado por lavado con etanol después del proceso de polimerización debido a que el monómero puede actuar como plastificante y, disminuir la resistencia mecánica, la estabilidad térmica del PLA y su vida útil. Durante el procesamiento, la presencia de monómeros residuales pueden causar varios problemas como cambios en la viscosidad y en las propiedades reológicas.

2.2.2 PROPIEDADES DEL PLA

Tanto las propiedades ópticas como las mecánicas del PLA dependen de la relación y distribución de los isómeros, la temperatura de procesamiento, el tiempo de recocido y del peso molecular del polímero. Entre los diferentes polímeros de PLA, se hallan los ópticamente puros, poli(ácido L-láctico) (PLLA) y poli(ácido D-láctico) (PDLA) (13). El PLLA puede tener una cristalinidad de alrededor del 37 %, tiene una temperatura de transición vítrea entre 60-65 °C, una temperatura de fusión entre 173-178 °C y un módulo de elasticidad entre 2,7 a 16 GPa. De la mezcla de ambos isómeros se obtiene el poli(ácido DL-láctico) (PDLLA), un material amorfo con una temperatura de transición vítrea de 50-57 °C, y muestra una resistencia a la tracción mucho menor.

El PLA posee una temperatura de procesamiento igual o superior a 185-190 °C. A estas temperaturas, se producen descomposiciones y rupturas de cadena que producen descenso de peso molecular promedio. Los homopolímeros de PLA tienen un rango de procesamiento

muy estrecho. Para mejorar la procesabilidad de PLA existen distintos métodos, como la disminución del punto de fusión mediante la incorporación aleatoria de pequeñas cantidades de enantiómeros de lactida de configuración opuesta en el polímero (es decir, la adición de una pequeña cantidad de D-lactida a la L-lactida obteniéndose PDLLA). Desgraciadamente, la disminución del punto de fusión se acompaña de una disminución significativa de la cristalinidad y la velocidad de cristalización.

Por otro lado, los factores intrínsecos que afectan las características de flujo de PLA son la distribución del peso molecular, el grado y el tipo de ramificación, la composición óptica, las distribuciones de la longitud del bloque óptico y la estabilidad en estado fundido. El PLA es un fluido pseudoplástico no newtoniano. Por encima del punto de fusión, el PLA se comporta como un polímero clásico de cadena flexible a través de todas las composiciones ópticas.

Sus propiedades mecánicas son buenas en comparación con otros biopolímeros, pero presentan, sin embargo, baja resistencia al impacto. Puede presentar en algunos grados dureza, rigidez, resistencia al impacto y elasticidad similares a las del PET, pero es más hidrofílico y tiene una densidad más baja.

El PLA puede ser tan duro como el acrílico o tan blando como el polietileno, rígido como el poliestireno o flexible como un elastómero. Las resinas de PLA pueden ser sometidas a esterilización con rayos gama y es estable cuando se expone a los rayos ultravioleta.

En general, el PLA es soluble en dioxanos, acetonitrilo, cloroformo, cloruro de metileno, 1,1,2 tricloroetano y ácido dicloroacético. El PLA presenta unas propiedades de barrera aceptables respecto al oxígeno, al agua y al dióxido de carbono, aunque a veces se consideran insuficientes para algunos envases de alimentos. Los coeficientes de permeabilidad para el dióxido de carbono se encuentran entre los del poliestireno y el PET.

El PLA de envases es resistente al ataque de microorganismos en suelos o lodos a temperatura ambiente. El polímero debe primero hidrolizarse a temperaturas superiores a 58 °C para reducir el peso molecular antes de que la biodegradación comience. Por tanto, no es compostable en las condiciones típicas.

2.2.3 APLICACIONES DEL PLA

Inicialmente, el PLA se empleaba como hilo para suturas reabsorbibles y posteriormente, se desarrollaron las primeras prótesis médicas. Los biomateriales degradables conllevan considerables ventajas para estas aplicaciones médicas tales como la autoeliminación de los implantes y la biocompatibilidad a largo plazo. El PLA ha demostrado ser el más prometedor de estos materiales debido a sus propiedades mecánicas relativamente fuertes (5). El PLA se ha utilizado con éxito para muchos implantes médicos y es aprobado por las agencias reguladoras en muchos países. Sin embargo, debido a la lenta tasa de degradación del PLA, sus aplicaciones médicas se han limitado principalmente a la fijación ósea.

Por otro lado, como resultado de los numerosos estudios y avances en la síntesis del PLA, el precio de fabricación y la sencillez del proceso han impulsado el comercio del PLA para otras aplicaciones, tales como agricultura, ingeniería, productos compostables y materiales de embalaje (1).

Debido al uso del PLA en diferentes aplicaciones en los últimos años, la producción de PLA ha crecido exponencialmente y es considerado como un material prometedor para reducir la contaminación ambiental y los problemas de eliminación de residuos sólidos (2). Además, como las cuestiones sobre el calentamiento global y el agotamiento del petróleo han atraído activamente la atención del gobierno y de la población en general, ha habido un interés sostenido para que la industria utilice polímeros que son más sostenibles. En conclusión, el PLA ha surgido como un importante polímero que ahora se utiliza en textiles y diversos bienes duraderos.

A medida que el precio del PLA caiga y las nuevas instalaciones produzcan mayores volúmenes de PLA, se buscarán nuevas aplicaciones. Aunque el PLA es un polímero relativamente nuevo, es posible manipular sus propiedades físicas, mecánicas y de barrera cambiando su composición química y variando sus características moleculares. También es posible mezclar PLA con otros polímeros, por lo que es una buena alternativa biodegradable para su uso en envases de plástico.

2.3 MIGRACIÓN

La migración resulta de la combinación de procesos de difusión y de equilibrio que inducen la transferencia de compuestos de bajo peso molecular de un envase de plástico a un alimento. Los compuestos que migran se difunden a través de la parte amorfa de la matriz polimérica hacia la interfase donde están divididos entre los dos medios hasta que sus valores de

potencial químico tanto en el polímero como en el alimento alcancen el equilibrio. La migración se comporta en muchos casos según la segunda ley de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Figura 2.9 -. Segunda ley de Fick (16)

donde C es la concentración en función de la posición x , t es el tiempo y D es el coeficiente de difusión. Esta ecuación muestra que la velocidad de variación de la composición de la muestra a lo largo del tiempo es igual al coeficiente de difusión por la velocidad de variación del gradiente de concentración.

Para poder aplicar directamente esta ecuación en casos prácticos, se han definido algunas soluciones teniendo en cuenta consideraciones como la geometría y las condiciones iniciales y finales (13). Para el proceso de migración, dichas soluciones son detalladas por Crank, Limm y Hollifield, Chatwin, Hamdani y col., Garde y col. El modelo más utilizado es el desarrollado por Crank que se expresa según la fórmula:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \{ -D(2n+1)^2 \pi^2 t / l^2 \}.$$

Figura 2.10 -. Modelo de Crank (16)

donde M_t denota la masa que se ha absorbido en un tiempo t ; M_∞ es la masa absorbida en un tiempo infinito; n es el número de términos de la serie; l es el espesor de la película del polímero; y D es el coeficiente de difusión de los migrantes en ese sistema. D es un parámetro cinético que representa la magnitud de la difusión de un emigrante difundido a lo largo de una unidad de área en una unidad de tiempo (cm^2/s). D es constante e independiente del tiempo cuando no hay interacción entre los componentes del sistema.

2.3.1 MIGRACIÓN DE PLA

Debido al incremento del uso de PLA para el envasado de alimentos se debe estudiar la posibilidad de degradación del mismo durante el contacto con los alimentos, es decir, la

migración de productos de descomposición tales como monómeros, oligómeros y otros productos de degradación.

Los migrantes de PLA pueden incluir ácido láctico, ácido lactoil-láctico (el dímero lineal de ácido láctico), otros oligómeros pequeños de PLA (trímero, etc.) y lactida (el dímero cíclico de ácido láctico y el monómero usado para construir el polímero). Sus estructuras químicas se muestran en la Figura 2.11.

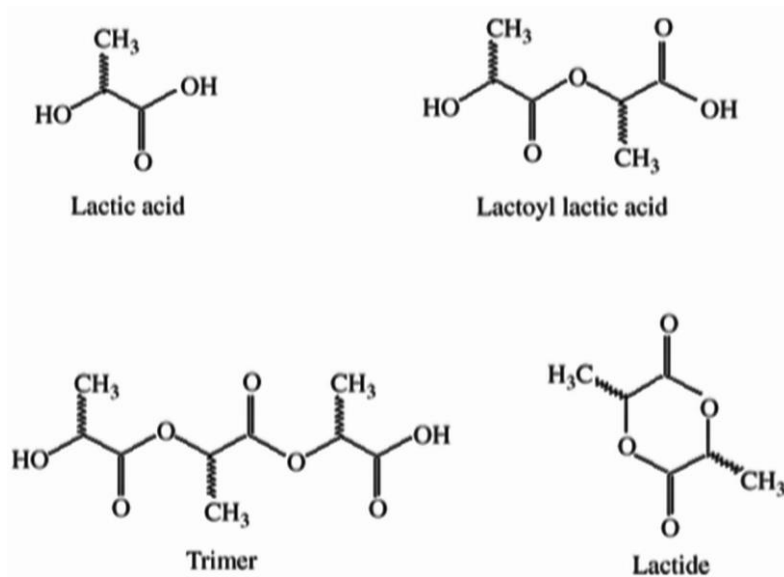


Figura 2.11 -. Fórmula química de los posibles migrantes del PLA (5)

2.3.1.1 ÁCIDO LÁCTICO

El ácido láctico es la sustancia de interés primario, ya que se espera que las otras especies se hidrolicen al ácido láctico en los medios acuosos o ácidos que se encuentran comúnmente en los sistemas alimentarios o en el tracto digestivo humano. El ácido láctico es un ingrediente alimenticio común, el cual se ha demostrado en estudios que resulta inocuo en las cantidades detectadas en los alimentos que pudieran resultar de los usos previstos del PLA.

En el estudio realizado por Conn y col. (6), se analizó la migración de pequeñas moléculas procedentes de los fenómenos de degradación hidrolítica de filmes de PLA en contacto con alimentos. Los estudios fueron diseñados para modelar los peores escenarios posibles cuando el polímero se emplea en artículos de uso doméstico. Entre ellos, períodos cortos e intermedios a diversas temperaturas y en distintas mezclas poliméricas de PLA.

Los resultados experimentales auguraron que las cantidades de compuestos migratorios resultan pequeñas e inofensivas para el cuerpo humano. La concentración calculada de ácido láctico fue 0,0180 ppm, lo que equivale a 0,054 mg/día/persona. Esto representa menos del 0,25 % de la ingesta actual de ácido láctico de todas las fuentes de ácido láctico añadidas directamente a los alimentos (22 mg/día). La migración total del PLA es de 12,9 mg/kg de alimento en contacto con la película. Este valor de migración total es inferior a la cantidad de ácido láctico presente en un kilogramo de yogur (10 g/kg) o carne de vacuno (9 g/kg) y es menor que la ingesta dietética media de ácido láctico en lactantes.

Como comparación final, la ingesta proyectada de ácido láctico de PLA es aproximadamente 700 veces menor que la ingesta estimada de ácido láctico de los lactantes alimentados con leche materna.

Mutsuga y col. (7) realizó otro de los estudios sobre la migración de PLA. El objetivo del estudio fue identificar y cuantificar los posibles migrantes del PLA en varios tipos de filmes de PLA con distintos espesores. Realizaron ensayos de migración bajo diversas condiciones en simuladores alimentarios donde se determinaron los contenidos de ácido láctico, lactida y oligómeros de las soluciones de migración. Para ello, usaron cromatografía líquida/espectrometría de masas (LC/MS). Además, se calculó la pérdida de masa molecular a partir de la migración.

El total de los niveles de migración de ácido láctico, lactida y oligómeros fue de 0,28-15,00 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ a 40 °C durante 180 días. El PLA se descompuso claramente a 60 °C durante sólo 10 días, aumentando los niveles de migración total a 0,73-2840 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Ambos estudios de Conn y col. y Mutsuga y col. incluyeron experimentos de hidrólisis para cuantificar a todos los migrantes como ácido láctico. También se determinó la estabilidad del ácido láctico y oligómeros y el efecto de la temperatura y el tiempo en la migración. En ambos estudios, las soluciones de migración se saponificaron con hidróxido sódico antes de la cuantificación mediante cromatografía líquida.

2.3.1.2 LACTIDA

La lactida, el dímero cíclico del ácido láctico, se presenta como un polvo blanco translúcido e inodoro a temperatura ambiente. Es muy higroscópico y se descompone en ambientes húmedos formando el dímero de ácido láctico linealizado y, finalmente, el monómero de ácido láctico.

En el estudio mencionado anteriormente realizado por Mutsuga y col. (7), se cuantificó la cantidad de lactida que migraba del PLA. A 60 °C durante 30 minutos, los valores de lactida experimentados fueron 0,97 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ en agua, 1,22 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ en ácido acético al 4 % y 2,41 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ en etanol al 20 % en un PLA que contenía un 11,3 % de ácido D-láctico. Además, los valores alcanzados en el experimento en agua a largo plazo fueron de 3,98 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ a 60 °C durante 10 días.

Por otro lado, cuando se realizó el mismo experimento a una temperatura de 95 °C durante 120 minutos y a 40 °C durante 6 meses se registró unos valores de 29,94 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ y 0,20 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ respectivamente. Se observó una menor migración en comparación con el experimento a 60 °C en 10 días, con lo que se concluyó que a temperaturas más altas que la T_g aumentan la migración de lactida al agua y esto es crítico si el tiempo de contacto es largo.

Conn y col. (6) estableció que la vida media de la lactida era de 3 horas en medios acuosos a temperatura ambiente. Entretanto, Mutsuga y col. observaron que la lactida permanecía estable en soluciones de 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ de lactida en etanol al 20 %, ácido acético al 4 % y agua a 60 °C durante 30 minutos.

2.3.2 TOXICIDAD

El ácido láctico es el producto final de la hidrólisis de cualquier especie química que podría migrar inicialmente de PLA a alimentos que entran en contacto con el polímero. Por lo tanto, el ácido láctico es el principal foco de preocupación en la evaluación de la seguridad de PLA como un aditivo alimenticio indirecto. Los valores de dosis letales media por vía oral (LD_{50}) equivalen a de 3,543 g/kg en ratas, 4,88 g/kg en ratones y 1,81 g/kg en cobayas (13).

Los dos estereoisómeros del ácido láctico se metabolizan de diferentes maneras en mamíferos. El ácido L-láctico es un compuesto común del metabolismo intermedio en los mamíferos que se forma por la utilización del glucógeno aportando la energía en los músculos. Posteriormente, el ácido L-láctico se oxida al ácido pirúvico en el hígado por la deshidrogenasa de ácido L-láctico. Por el contrario, el ácido D-láctico, aunque también sea absorbido en el tracto intestinal, es difícilmente metabolizado por los mamíferos porque no tienen D-ácido láctico deshidrogenasa, por lo que este isómero no se utiliza como fuente de energía. Finalmente, este se acumula en las células para producir una acidosis orgánica, incluso pudiendo penetrar en tejidos como el cerebro.

El efecto tóxico primario que se ha atribuido a la exposición a la lactida es la irritación ocular y cutánea, que aumenta en presencia de humedad. El compuesto es relativamente no tóxico en términos de dosis letales (LD_{50}), cuyo valor oral estimado es de 5 g/kg en ratas y 2 g/kg para conejos (13).

En un estudio realizado por Hébert y col. (17), determinaron la toxicidad de la lactida cuando el compuesto se administra por vía oral a perros Beagle. Después de dos semanas, mostraron signos clínicos de irritación del tracto digestivo al suministrarles dosis orales de 1000 y 2500 mg/kg peso corporal por día. Además, los perros mostraron una reducción de peso corporal, y la erosión y ulceración del estómago y el esófago. Todos los perros sobrevivieron al final del estudio. No se notificaron signos clínicos de toxicidad para dosis diarias orales de 100 mg/kg de peso corporal por día e inferiores después de trece semanas.

2.3.3 LEGISLACIÓN

En general, la legislación relativa a la migración establece las normas para garantizar la seguridad de los materiales utilizados en contacto con los alimentos, con el fin de disminuir el riesgo del consumidor frente a este tipo de contaminación. En ella, se incluyen listas de polímeros, monómeros y aditivos permitidos para su uso en materiales de envasado, límites de migración global y específicos, límites de composición y procedimientos para calcular la ingesta diaria estimada para ciertos migrantes. También establecen las condiciones y procedimientos para realizar estudios de migración (simuladores de alimentos, temperatura, tiempo, procedimientos analíticos, etc.).

En cuanto a la legislación aplicable a los posibles migrantes procedentes del PLA, el ácido láctico se incluye en la lista de monómeros autorizados y otras sustancias de partida sin restricciones ni especificaciones en la Directiva Europea 2002/72/CE (18). Se aplica un valor general de límite de migración específica de 60 mg/kg. Además, dichos materiales no deben ceder a los simulantes alimentarios una cantidad superior de 10 mg/dm².

Sin embargo, como todos los polímeros, existe una limitación en los materiales destinados a entrar en contacto con alimentos para lactantes y niños de corta edad, tal como se definen en las Directivas 2006/141/CE y 2006/125/CE de la Comisión, donde se establece un máximo de constituyentes cedidos de 60 mg/kg de simulante alimentario. Esta restricción se basó en la

limitada capacidad de los lactantes para metabolizar el isómero D del ácido láctico ocasionando la posibilidad de que pudiera conducir a una acidosis orgánica en estos niños.

2.4 INTRODUCCIÓN A LAS TÉCNICAS EXPERIMENTALES

2.4.1 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE (UV-VIS)

La espectroscopia UV-Visible puede usarse para determinar muchas características fisicoquímicas de los compuestos y, por tanto, puede proporcionar información sobre la identidad de un compuesto en particular.

Esta técnica experimental se basa en el principio de la transición electrónica en átomos o moléculas al absorber la energía de una luz incidente que permite a los electrones excitarse desde un estado de energía inferior hasta un estado de energía superior. Mientras que la interacción con la luz infrarroja hace que las moléculas experimenten transiciones vibracionales, en el rango UV (200-400 nm) y visible (400-700 nm) del espectro electromagnético, donde la longitud de onda es más corta y hay mayores radiaciones de energía, tienen lugar transiciones electrónicas de átomos o moléculas.

Por tanto, la absorción de radiación UV o visible corresponde a la excitación de los electrones de valencia. Estos electrones se clasifican en estos tres tipos:

- Electrones simples (σ)
- Electrones con enlaces dobles o triples (π)
- Electrones no enlazantes (n), es decir, electrones de pares solitarios

Los orbitales de unión σ tienden a ser más bajos en energía que los orbitales de unión π , que a su vez son más bajos en energía que los orbitales no enlazantes. Cuando se absorbe la radiación electromagnética de la frecuencia correcta, se produce una transición de uno de estos orbitales a un orbital vacío, usualmente un orbital antienlazante, σ^* o π^* .

Las diferencias exactas de energía entre los orbitales dependen de los átomos presentes y de la naturaleza de los enlaces. La mayoría de las transiciones de los orbitales moleculares son de una frecuencia demasiado alta, es decir, una longitud de onda demasiado corta, para medir fácilmente, por lo que la mayoría de las absorciones observadas implican sólo transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ y $n \rightarrow \pi^*$.

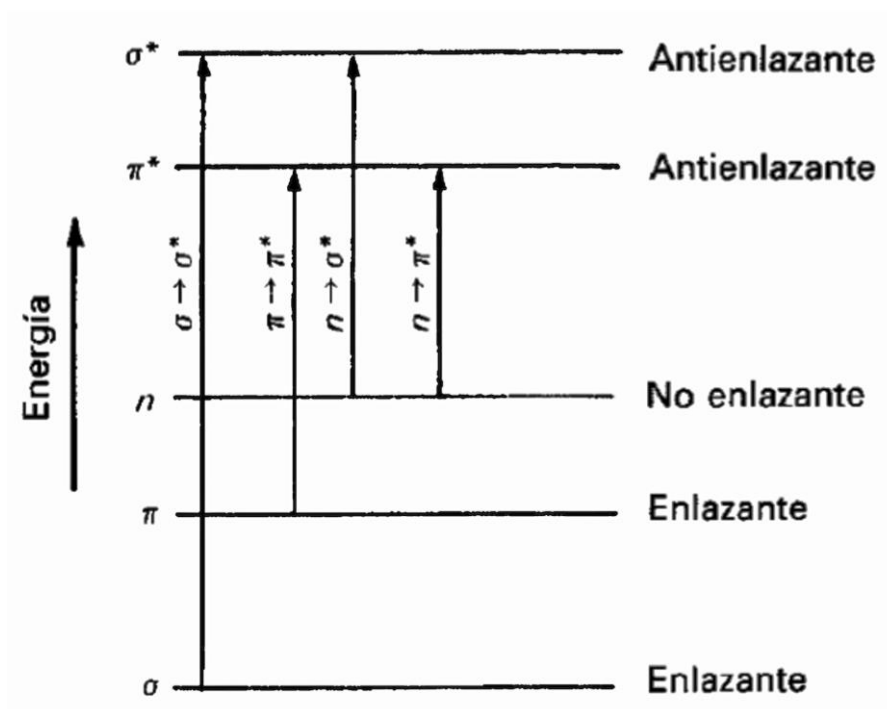


Figura 2.12 -. Niveles electrónicos de energía en la molécula y transiciones posibles entre ellos (19)

Las energías de los orbitales involucrados en las transiciones electrónicas tienen valores fijos, y cuando se cuantifica la energía, se podría esperar que los picos de absorción en la espectroscopia UV-Vis sean picos agudos. Sin embargo, esto ocurre raramente. En su lugar, se observan picos de absorción amplios. Esto se debe a que una cantidad de niveles de energía vibratoria están disponibles en cada nivel de energía electrónico, y pueden ocurrir transiciones hacia y desde los diferentes niveles de vibración. Esto da como resultado un ensanchamiento del pico.

2.4.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

La espectroscopia infrarroja (IR) es una técnica empleada para la identificación y análisis estructural de compuestos químicos. Los picos en el espectro IR de una muestra representan la excitación de modos vibratorios de las moléculas, luego, están asociados con los diversos enlaces químicos y grupos funcionales presentes en las moléculas.

Los átomos de las moléculas no son estáticos, sino que vibran alrededor de sus posiciones de equilibrio, incluso en el estado sólido. Cada átomo vibra con una frecuencia que depende

de su masa y de la longitud y fuerza de los enlaces que haya formado. Las vibraciones moleculares son estimuladas por absorción de radiación de la misma frecuencia que la frecuencia natural de vibración del enlace que está en la región infrarroja del espectro electromagnético.

En la mayoría de los casos, cada vibración ocurre independientemente del resto y los átomos se comportan como simples osciladores armónicos. El centro de masa de la molécula permanece constante durante estas vibraciones.

Las vibraciones pueden implicar un cambio en la longitud del enlace (*stretching*) o en el ángulo de enlace (*bending*). Algunos enlaces pueden estirarse en fase (*symmetrical stretching*) o fuera de fase (*asymmetrical stretching*). Si una molécula tiene átomos terminales diferentes, como HCN, ClCN o ONCl, entonces los dos modos de *stretching* ya no son vibraciones simétricas y asimétricas, sino que tendrán proporciones variables del movimiento de *stretching* de cada grupo.

Las vibraciones de flexión pueden derivar a su vez en otro tipo de vibraciones como *twisting*, *wagging*, *rocking* y *scissoring*.

La energía de transición de la mayoría de las vibraciones moleculares se encuentra dentro de la región infrarroja del espectro electromagnético, que puede ser detectada en un espectro infrarrojo.

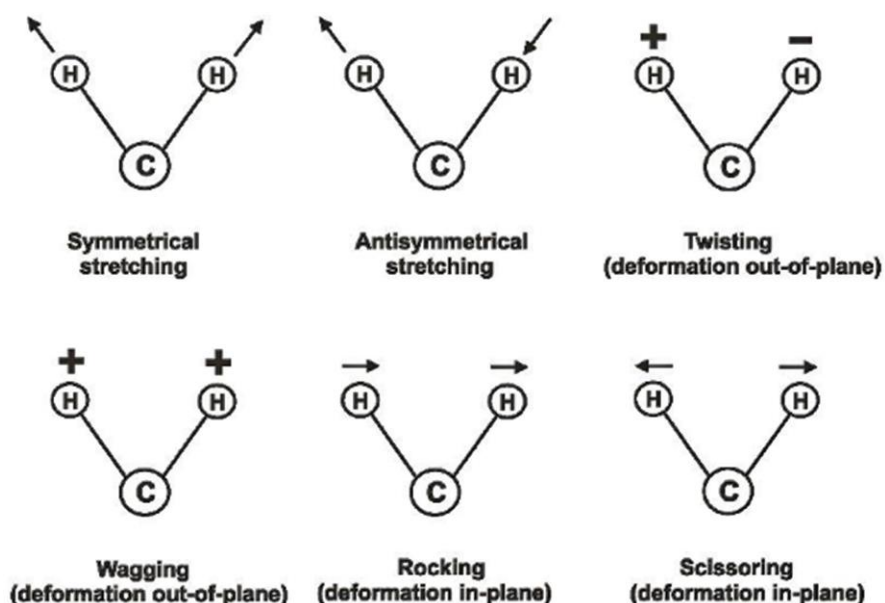


Figura 2.13 -. Formas de vibraciones moleculares (20)

El espectrómetro IR utiliza una fuente de infrarrojos de banda ancha. Un detector mide la intensidad de la luz transmitida o reflejada en función de su número de onda (wavenumber), que es el inverso de la longitud de onda. En el caso de los aparatos que funcionan por transformada de Fourier, la señal obtenida del detector es un interferograma, que debe analizarse con un ordenador mediante transformada de Fourier para obtener un espectro infrarrojo. Los espectros FTIR se presentan generalmente como gráficos de absorbancia o transmitancia frente a número de onda (cm^{-1}).

3 MATERIALES Y EQUIPOS

3.1 MATERIALES DE PARTIDA

3.1.1 POLI(ÁCIDO LÁCTICO)

El nombre comercial del PLA empleado en este proyecto es Ingeo Biopolymer 2003D™, producido por la compañía NatureWorks LLC™. Este PLA es una resina termoplástica específicamente diseñada para la elaboración de envases de alimentos frescos y aplicaciones de servicio de alimentos. Este biopolímero virgen sin cargas posee un alto peso molecular y se procesa fácilmente en equipos de extrusión convencionales. Además, el material extruido es termoformable.

3.1.2 AGUA DESIONIZADA E HIDRÓXIDO DE SODIO (NAOH)

Se prepararon los dos medios del estudio empleados para sumergir las muestras de PLA. El primer medio consiste en agua desionizada pura obtenida a partir de un desionizador, proceso que utiliza resinas de intercambio iónico de fabricación especial que eliminan las sales del agua. El segundo medio consiste en una disolución 10^{-3} M de NaOH en agua desionizada. El pH no cambia de forma importante en los experimentos porque la cantidad de productos de degradación que migran al medio es muy pequeña.

Se ha considerado también la degradación en una disolución de ácido acético al 3% en masa, que es un medio frecuentemente utilizado como simulante para alimentos ácidos, y que además permite completar el estudio del efecto del pH en la degradación de PLA.

3.1.3 OTROS REACTIVOS

- *Ácido láctico y lactida:* Para la caracterización del PLA, se prepararon dos disoluciones de 0,1g/L de ácido L-láctico anhidro 98 % (L13242) y L-lactida 98 % (L09031) de la marca Alfa Aesar™ en agua desionizada.

- *Mezcla crómica*: Disolución de dicromato potásico en ácido sulfúrico muy concentrado empleada para limpieza.

3.2 DESCRIPCIÓN DE EQUIPOS

3.2.1 OBTENCIÓN DE PLA VIRGEN POR EXTRUSIÓN

La primera parte del experimento consiste en la elaboración de las muestras de PLA. Para ello, inicialmente se extruye el PLA de partida mediante una microextrusora de doble husillo Rondol Microlab Twin Screw (Figura 3.1).



Figura 3.1 -. Microextrusora de doble husillo Rondol Microlab Twin Screw

Es necesario limpiar los husillos de la extrusora, el compartimento interno que los aloja y la boquilla de salida antes de su funcionamiento. Para evitar adulteraciones en la muestra con restos de otros usos, se introdujo PLA puro antes y después de introducir el material de partida, homogenizando de esta forma la operación.

Según las recomendaciones técnicas del fabricante, los gránulos de PLA deben someterse a un proceso de secado antes de la extrusión. Esto se debe a que las altas temperaturas del proceso podrían desencadenar la degradación hidrolítica del PLA, reduciendo su masa molecular y, por tanto, sus propiedades mecánicas. De este modo, se cristalizó el material en una estufa a 100 °C durante 20 minutos y, seguidamente, se secó a 85 °C durante 2 horas. En ambos procesos se mantuvo condiciones de vacío. El PLA no debe ser expuesto a la atmósfera después del secado, por lo que se mantuvo en un desecador hasta su uso.

Para el proceso de extrusión, se estableció una velocidad de 60 r.p.m. y el siguiente perfil de temperaturas:

Tabla 3.1 -. Perfil de temperaturas

| | |
|----------------------|--------|
| Zona de alimentación | 125 °C |
| Zona 1 | 160 °C |
| Zona 2 | 190 °C |
| Zona 3 | 190 °C |
| Boquilla de salida | 180 °C |

El material extruido se recogió en rollos y se introdujo en un desecador durante su enfriamiento para evitar que absorbiera humedad.

Una vez enfriado, se granceó el PLA en pequeños trozos para poder proceder a la obtención de filmes de PLA virgen.

3.2.2 OBTENCIÓN DE FILMES DE PLA VIRGEN

Los filmes de PLA se elaboraron con una prensa hidráulica PL-15 (Figura 3.2). Antes de su uso, se realizó un proceso de secado del PLA granceado a 40 °C en condiciones de vacío.

El procedimiento para cada prensado es el siguiente:

- I. Con una balanza, se pesa aproximadamente 2,1 g de PLA extruido.
- II. Se coloca el PLA sobre un molde de latón recubierto con un separador de poliimida para evitar que se pegue. Para obtener el espesor deseado, se coloca tres espaciadores metálicos de 210 μm y se coloca otro molde de latón con poliimida sobre todo ello.
- III. Se disponen los moldes con el PLA sobre la prensa con una temperatura de 190 °C. Se mantiene el PLA con los platos de la prensa bajados sin presión durante 5 minutos para alcanzar la fusión del material.

- IV. Se aplica 14 MPa en periodos de 20 segundos para llevar a cabo la desgasificación del material. De esta forma, se evita la presencia de burbujas en las láminas. Este paso se lleva a cabo durante 2 minutos.
- V. Se introduce el PLA en los platos fríos de la prensa y se somete a 14 MPa durante 5 minutos.
- VI. Se retiran los moldes, ya enfriados, y se despega la lámina de PLA. Después, se limpian los moldes y separadores con acetona.



Figura 3.2 -. Prensa de platos calientes PL-15

3.2.3 INMERSIÓN DE LAS PROBETAS

Previamente a la inmersión, se prepararon las probetas de PLA virgen del estudio. Para ello, se midió el espesor con un micrómetro digital con precisión de $\pm 1 \mu\text{m}$, que cumple la norma ISO2178. El rango de espesores aceptados fue 180-230 μm . Con la ayuda de un molde, se recortaron muestras de 2,5 x 2,5 cm.

Las probetas recortadas se sumergieron en viales de 20 mL con dos medios distintos: agua desionizada y una disolución 10^{-3} M de NaOH en agua destilada. Estos viales permanecieron en la estufa antes de sumergir la probeta a las temperaturas del experimento: 40 y 60 °C.

El objetivo de este trabajo es estudiar la degradación del PLA a distintas temperaturas a lo largo del tiempo y la migración de productos de degradación al medio que simula el alimento. Por lo tanto, las probetas se mantuvieron a dichas temperaturas durante los siguientes periodos de tiempo:

Tabla 3.2 -. Tiempos y temperaturas de inmersión de PLA

| | | | | | | | | |
|--------------|-----------|---------|----------|----------|---------|---------|----------|----------|
| 40 °C | 2 horas | 6 horas | 24 horas | 48 horas | 6 días | 10 días | 15 días | 30 días |
| 60 °C | 0,5 horas | 1 hora | 2 horas | 3 horas | 4 horas | 6 horas | 24 horas | 48 horas |

Para garantizar la homogenización del medio, los viales se agitaron durante este paso.

3.2.4 ESPECTROSCOPÍA UV-VISIBLE (UV-VIS)

Para analizar e intentar cuantificar los migrantes de la degradación del PLA, se ha empleado un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 35 (Figura 3.3). Los espectros de absorbancia obtenidos se realizaron con el rango de longitudes de onda de 400 a 200 nm y con una velocidad de escaneo de 480 nm/min. El modelo de las cubetas de cuarzo empleadas fue Hellma 10 mm (100.600QG).

Adicionalmente, se realizaron las curvas de calibración de ácido láctico puro para cada medio. Para ello, se preparó una disolución 0,02 g/100mL de ácido láctico en cada medio y a partir de ella se prepararon otras cuatro disoluciones más. De esta manera, se consiguió disminuir la concentración inicial, enrasando cuatro matraces de 25 mL que contenían 5, 10, 15 y 20 mL de la disolución inicial. Después, en el espectrofotómetro se observó donde se presenta el pico de absorbancia y se realizó la recta de calibración.



Figura 3.3 -. Espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 35

Por otro parte, también se ha caracterizado la lactida pura en disoluciones de 0,2 g/L en ambos medios.

Para garantizar una correcta medición, las cubetas de cuarzo se limpiaron con mezcla crómica después de cada uso. Esto se debe a que se observó que este método experimental es muy sensible y el ácido láctico permanece presente en las cubetas si no se realiza una exhaustiva limpieza.

3.2.5 ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Para caracterizar el PLA y comprobar los cambios estructurales que se producen por la degradación del PLA se han realizado infrarrojos por reflexión total atenuada (ATR) de los filmes de PLA antes y después de la inmersión en los medios. Para ello, se ha utilizado un espectrofotómetro Nicolet iS10 (Figura 3.4). Los espectros se realizaron con una resolución de 4 cm^{-1} y efectuando 16 barridos.



Figura 3.4 - Espectrofotómetro Infrarrojo Nicolet iS10

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 MIGRACIÓN

4.1.1 CARACTERIZACIÓN UV-VIS DE LOS POSIBLES MIGRANTES EN LA DEGRADACIÓN DEL PLA

La caracterización es importante para conocer los posibles migrantes originados en la degradación del PLA en contacto con alimentos húmedos. Según Mutsuga y col. (7), los migrantes en la degradación del PLA son ácido láctico, su dímero la lactida y oligómeros de bajo peso molecular del PLA. Por tanto, en este proyecto se han realizado los espectros UV-Vis de disoluciones de ácido láctico y lactida en dos medios, agua (Figura 4.1) y NaOH (Figura 4.2), para poder estudiar la migración de estos compuestos a los medios estudiados.

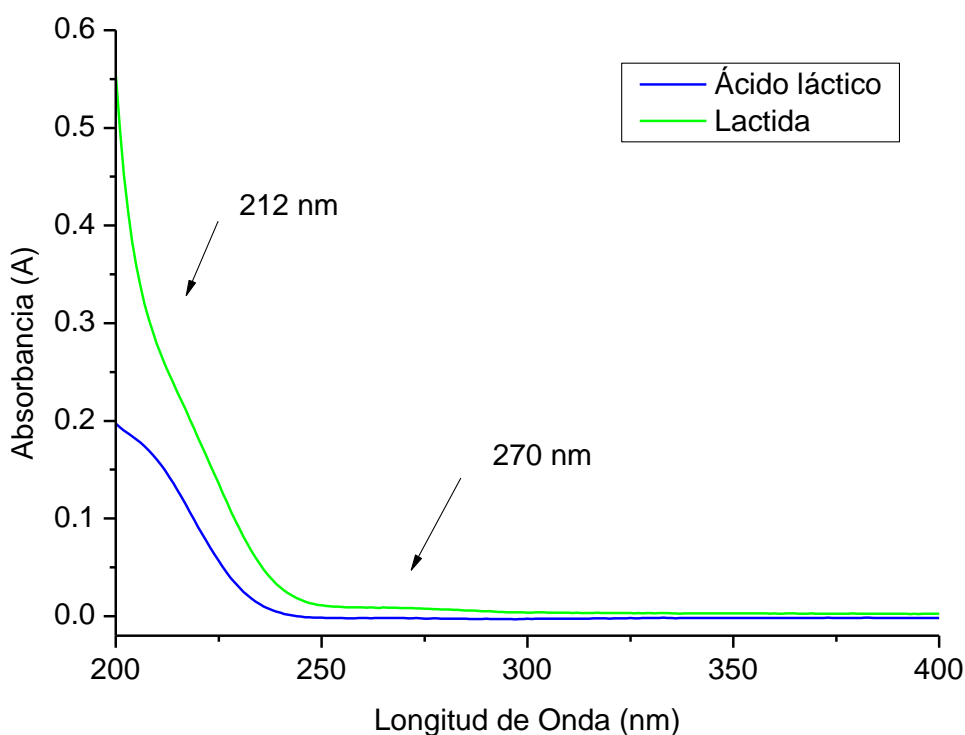


Figura 4.1 -. Espectro UV-Vis de ácido láctico y lactida en agua

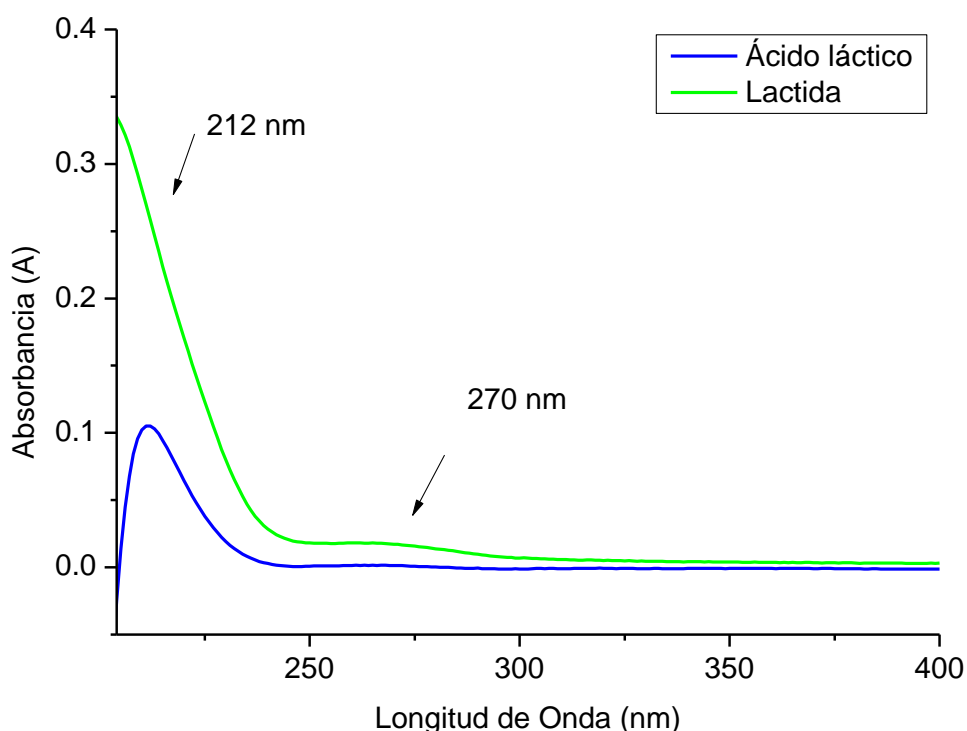


Figura 4.2 -. Espectro UV-Vis de ácido láctico y lactida en NaOH

En las figuras anteriores se muestran los espectros de ácido láctico y lactida en agua y en disolución de NaOH. Los espectros de ácido láctico en ambos medios son similares. Presentan una única banda de absorción importante, que aparece centrada a 212 nm en NaOH y como un hombro, también a 212 nm, en agua. Este resultado coincide con la bibliografía, ya que Liu y col. han señalado recientemente que el ácido láctico muestra en disolución una banda a 213 nm (21).

La banda a 212 nm puede asignarse a la transición $n-\pi^*$ de baja intensidad, característica de los carbonilos. Esta banda, que suele aparecer entre 270 y 300 nm en compuestos con el grupo carbonilo aislado, como cetonas y aldehídos (22), se desplaza a más bajas longitudes de onda cuando el carbonilo está junto a un heteroátomo con pares de electrones no compartidos, como el oxígeno de los ácidos carboxílicos. Por ello, los ácidos carboxílicos saturados, como el acético, presentan una banda entre 200 y 215 nm (23). Esta banda puede por tanto aparecer a 212 nm en el ácido láctico en disolución acuosa, ya que se trata de un ácido carboxílico saturado. La banda, que es de baja intensidad, puede aparecer como un hombro de la banda principal de los grupos carbonilo, la $\pi-\pi^*$, que tiene su máximo a más bajas longitudes de onda, por debajo de 200 nm.

Así pues, dado que en ambos medios se observa que las disoluciones de ácido láctico presentan un máximo a 212 nm, se puede establecer dicha longitud de onda para determinar la presencia de ácido láctico.

En las disoluciones de lactida se aprecian un ligero hombro a 265-270 nm que no se observa fácilmente en las disoluciones de ácido láctico y que es por tanto característico de la lactida y permite su identificación, y otro hombro a 212 nm, que coincide con la banda característica de ácido láctico. Esta banda en la lactida puede corresponder a la propia lactida o también podría deberse a la rápida hidrólisis de la lactida que se produce en medios acuosos, llegando incluso a hidrolizarse por completo a ácido láctico (6; 7).

La banda débil a 265-270 nm no puede asignarse fácilmente, aunque como se ha mencionado antes en esa zona aparece la muy poco intensa transición $n-\pi^*$, característica de los carbonilos sin heteroátomos adyacentes con pares de electrones no compartidos (24).

Aunque no se observa a primera vista, se ha investigado si aparece también en el espectro del ácido láctico. En la siguiente figura (Figura 4.3) se presenta una ampliación de la zona de interés, que muestra una muy débil absorción a 270 nm en el espectro del ácido láctico en agua, mucho menos intensa que en el caso de la lactida.

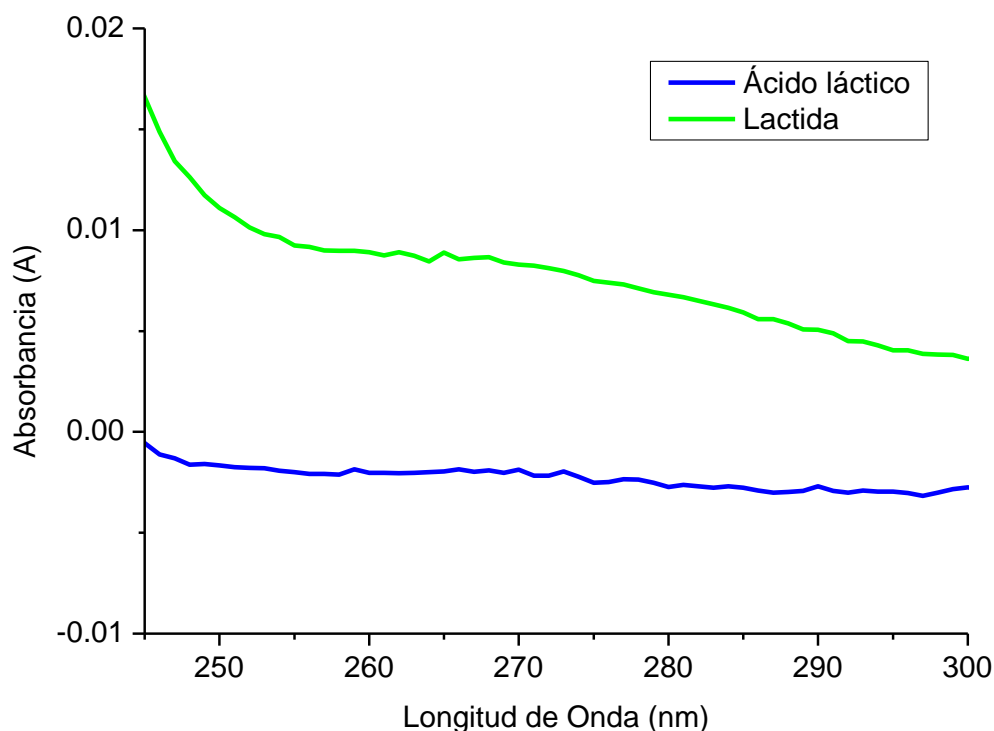


Figura 4.3 -. Ampliación del espectro UV-Vis de ácido láctico y lactida en agua

La situación es un poco más clara en el espectro en disolución de NaOH. En la siguiente figura (Figura 4.4) se presenta la ampliación en la zona de interés y puede apreciarse que el ácido láctico presenta también una muy débil absorción a 270 nm. Cabe destacar que, tanto en la lactida como en el ácido láctico, esta banda se aprecia más claramente en medio básico.

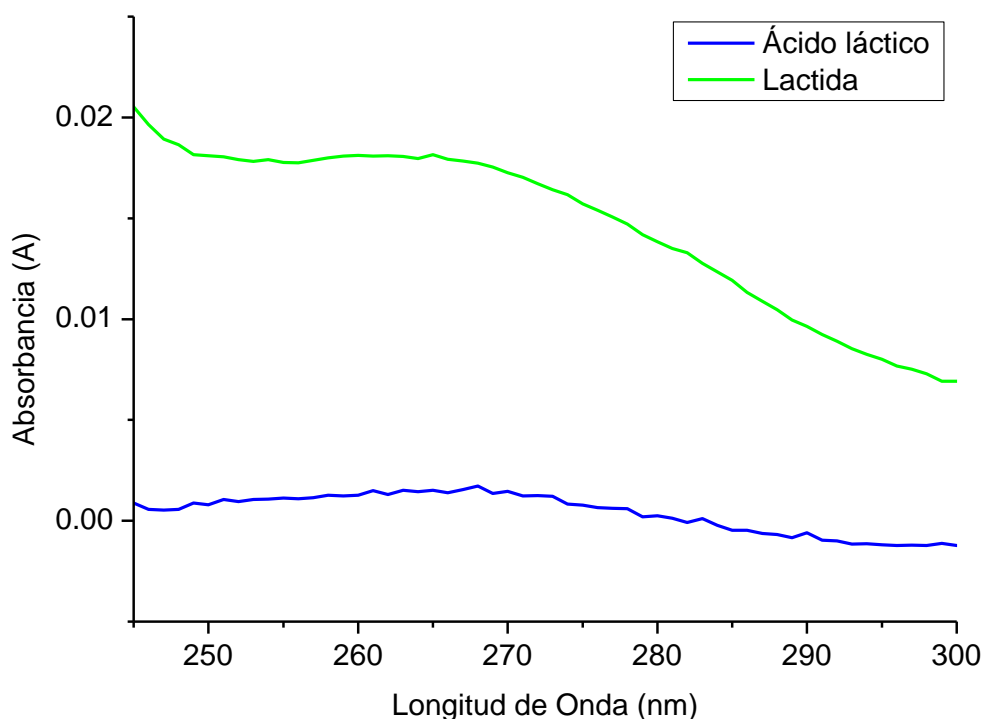


Figura 4.4 -. Ampliación del espectro UV-Vis de ácido láctico y lactida en NaOH

En resumen, el estudio de los espectros de los compuestos modelo ha permitido obtener información para detectar la presencia de ácido láctico y/o lactida en los líquidos estudiados, mediante la banda (hombro) a 212 nm. La banda débil a 270 nm es más intensa en el caso de la lactida.

4.1.2 CALIBRACIÓN

La banda de absorción a 212 nm puede utilizarse para determinar la concentración de ácido láctico (en realidad sería la suma de ácido láctico y lactida) en disolución, empleando una recta de calibración. A través de esa recta de calibrado, se puede intentar determinar la cantidad de ácido láctico procedente de la degradación del PLA, que se encuentra como migrante en el medio.

El primer paso fue construir la recta de calibración a partir de disoluciones de ácido láctico de concentración conocida. En las figuras Fig. 4.5 y Fig. 4.6, se muestran los espectros de distintas disoluciones de ácido láctico a diferente concentración y en las figuras Fig. 4.7 y Fig. 4.8 se representa la recta de calibración a 212 nm para cada medio.

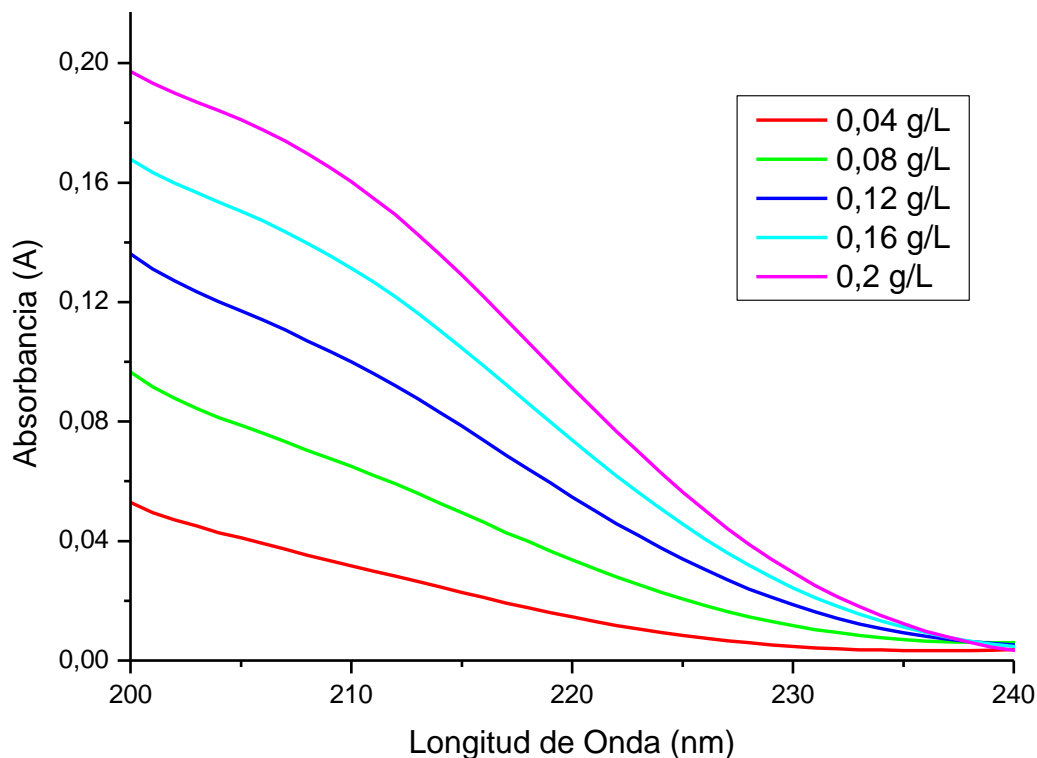


Figura 4.5 -. Espectro UV-Vis de disoluciones de diferente concentración de ácido láctico en agua

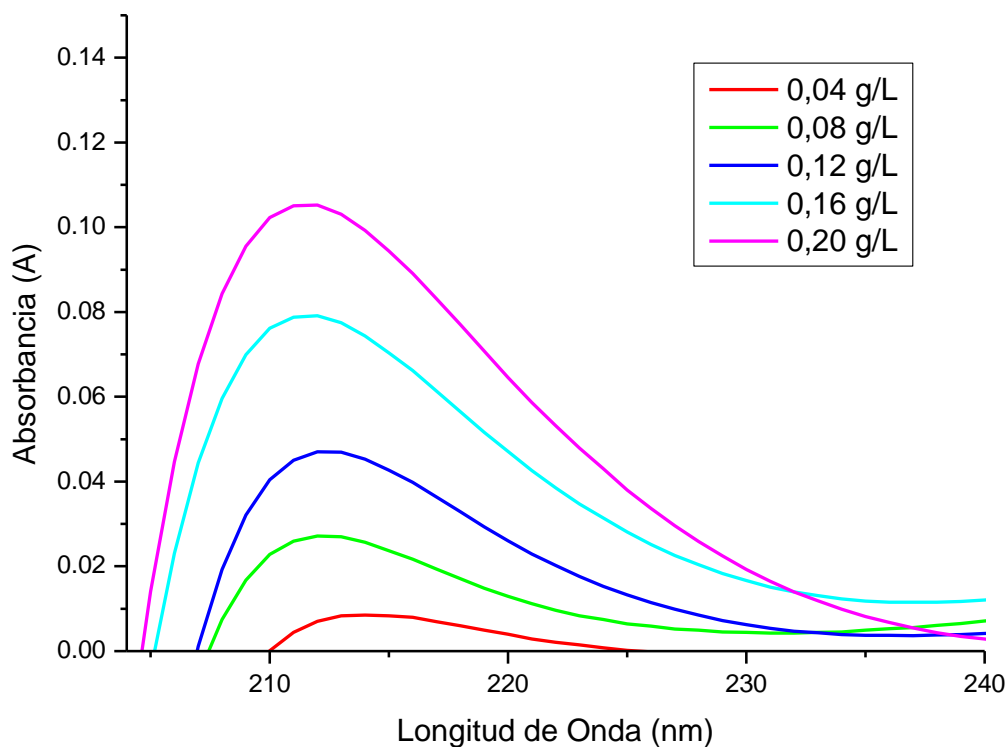


Figura 4.6 -. Espectro UV-Vis de disoluciones de ácido láctico de diferente concentración en NaOH

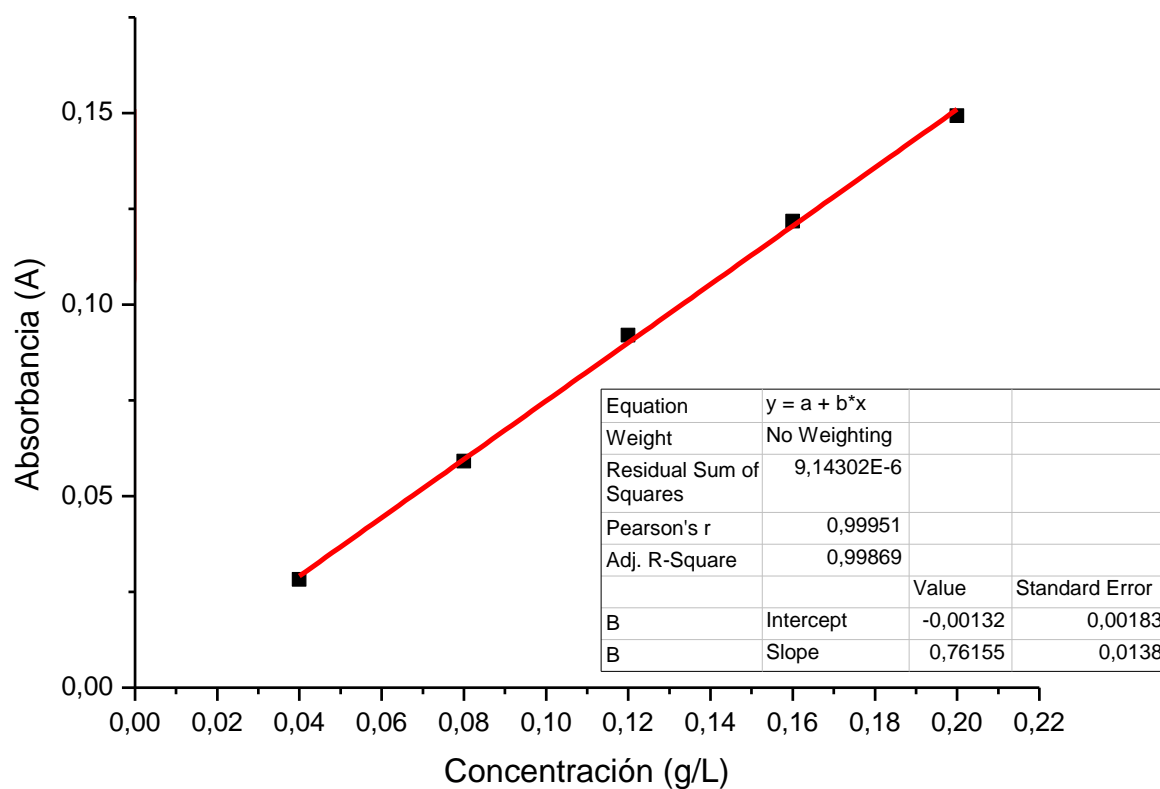


Figura 4.7 -. Recta de calibración de ácido láctico en agua a 212 nm

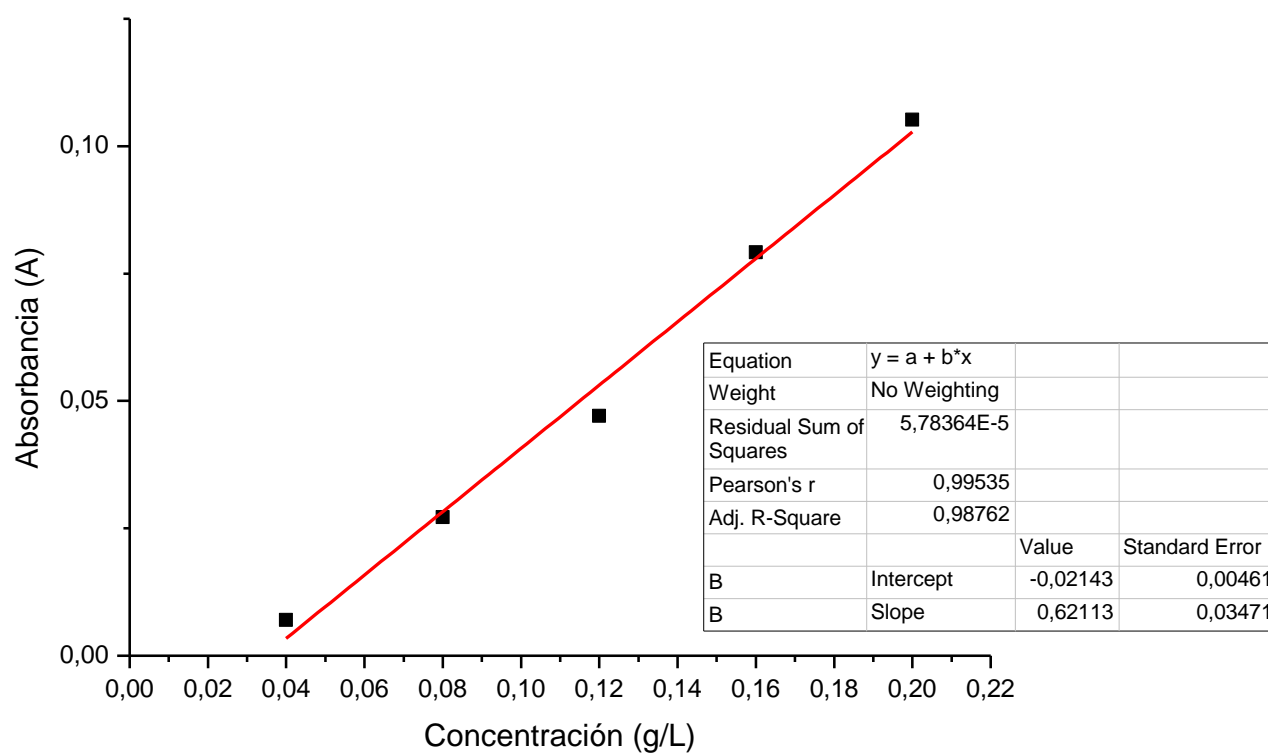


Figura 4.8 -. Recta de calibración de ácido láctico en NaOH a 212 nm

El análisis de regresión lineal de los datos obtenidos (mostrado en las figuras anteriores), permite obtener las rectas de calibración en ambos medios:

Agua: $A = -0,0013 (\pm 0,0018) + 0,76 (\pm 0,014) \cdot C$

Disolución NaOH: $A = -0,02 (\pm 0,0046) + 0,62 (\pm 0,035) \cdot C$

donde A = absorbancia y C = concentración (g/L).

Puede observarse que la recta de calibración en agua tiene un buen coeficiente de correlación y pasa muy cerca del (0, 0), por lo que se considera que puede emplearse para determinar concentraciones en el rango de valores para los que se ha medido. Sin embargo, la recta calculada para disoluciones de NaOH muestra un peor ajuste y se aleja bastante del (0, 0).

4.1.3 MIGRACIÓN EN AGUA

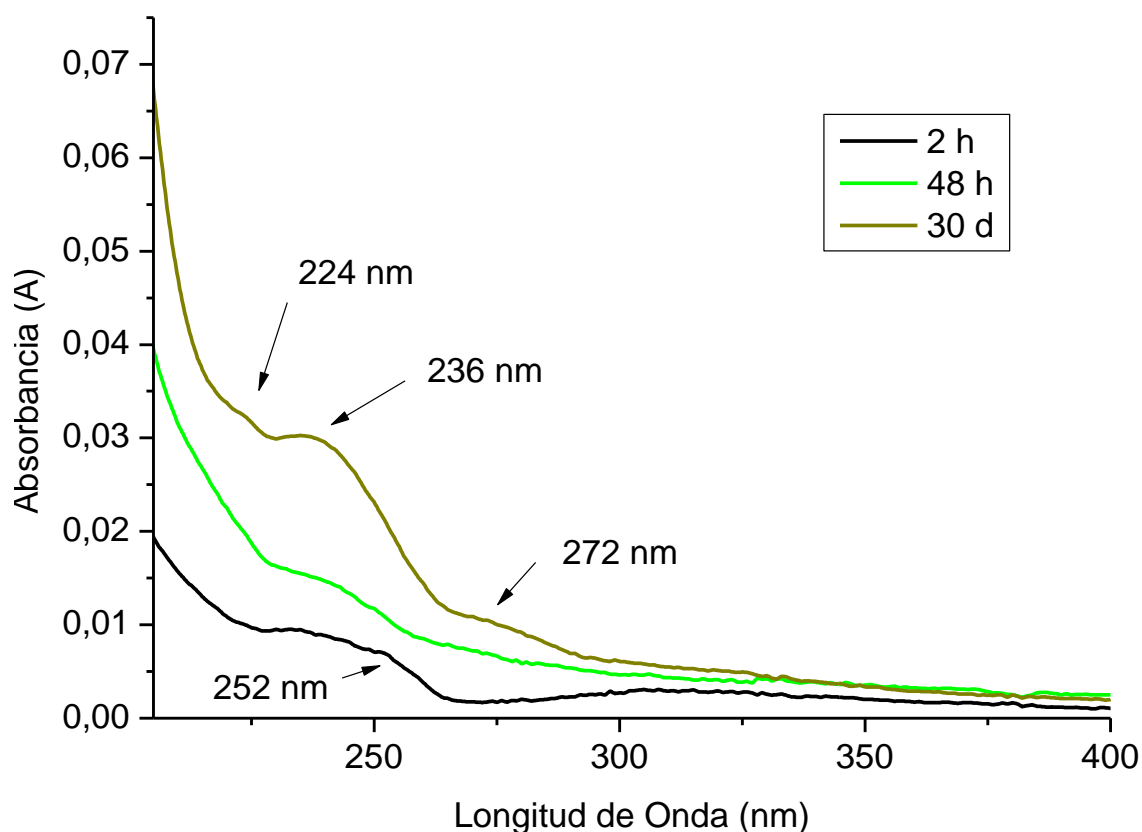


Figura 4.9 - Espectros UV-Vis de productos de migración en agua a 40 °C a lo largo del tiempo.

La Figura 4.9 muestra la evolución temporal de los espectros medidos en agua a 40 °C. Cabe destacar en primer lugar que los espectros cambian en el tiempo, no son iguales. Esto puede deberse a dos causas:

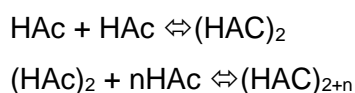
- Los productos que migran del PLA al agua son diferentes en función del tiempo de degradación.
- Los productos de migración cambian en el medio, se degradan, con el paso del tiempo.

Ambos factores podrían explicar los cambios observados.

En segundo lugar, se puede destacar que no se observa la banda o el hombro a 212 nm que es característico en las disoluciones de ácido láctico, lo que parece indicar que en estas condiciones (agua a 40 °C) no se libera ácido láctico desde el PLA ni se forma en cantidades apreciables en 30 días.

En cuanto a la naturaleza de los cambios, se observa que los productos liberados en las primeras horas absorben a 235 y 252 nm. A tiempos de inmersión mayores, la banda de 252 nm pierde importancia y se observa que la banda de 236 nm es más importante y aparece otra a 224 nm. Aparece también una banda a 272 nm, que podría ser la que antes se observaba bien en los espectros de la lactida.

Para analizar los cambios se ha consultado la bibliografía. Ruderman y col. (23) estudiaron los espectros UV del ácido acético en agua a diferentes concentraciones y observaron un desplazamiento hacia mayores longitudes de onda al aumentar la concentración, como puede verse en la Figura 4.10. Dicho desplazamiento se asignó a la formación de dímeros (lineales y cíclicos) y pequeños oligómeros del ácido acético, unidos por enlaces de hidrógeno. Los dímeros y oligómeros son más abundantes cuando aumenta la concentración ya que el equilibrio de formación de esas especies se desplaza hacia la derecha al aumentar la concentración de acético.



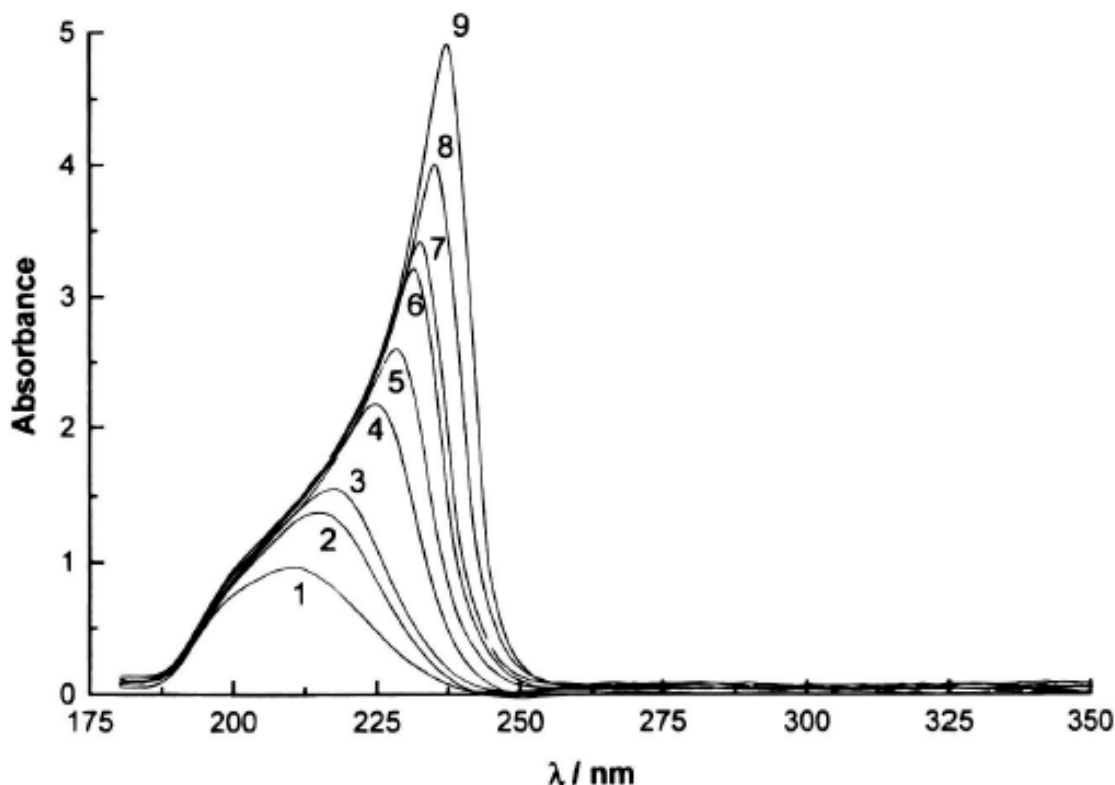


Fig. 1. Recorded absorption spectra at 25°C, for acetic acid aqueous solutions at different concentrations: (1) 0.04M; (2) 0.08M; (3) 0.1M; (4) 0.3M; (5) 0.5M; (6) 0.8M; (7) 1M; (8) 1.5M; (9) 2M.

Figura 4.10 -. Espectros UV de ácido acético en agua a diferentes concentraciones (23)

En nuestro caso, suponiendo que el ácido láctico se comporta de forma similar al acético, se puede pensar que las bandas a 252, 236 y 224 nm pueden corresponder a diferentes oligómeros y dímeros del ácido láctico. Se podría explicar la evolución de los espectros suponiendo que en las primeras etapas de la degradación de PLA se liberan oligómeros y que con el paso del tiempo se liberan especies de menor tamaño o bien los oligómeros formados se van transformando por hidrólisis lentamente en oligómeros más pequeños y dímeros, lo que explicaría la presencia de estas especies más pequeñas en el espectro de tiempos largos. Sin embargo, no se observa la formación del monómero ácido láctico.

Los resultados son diferentes cuando el ensayo se hace a 60 °C, por encima de la T_g del PLA. En la Figura 4.11 puede verse que incluso en las primeras etapas del proceso se observa un hombro en la zona de 212 nm, que puede asignarse a la presencia de ácido láctico en el medio. Este compuesto puede ser resultado de la migración directa desde el plástico, pero también puede ser resultado de la hidrólisis de los productos migrados, que será más rápida a 60 que a 40 °C.

Se observan también absorciones a 240 y 250 nm, que pueden asignarse a oligómeros. Y aparece incluso una débil absorción a 320 nm, que no ha podido ser asignada.

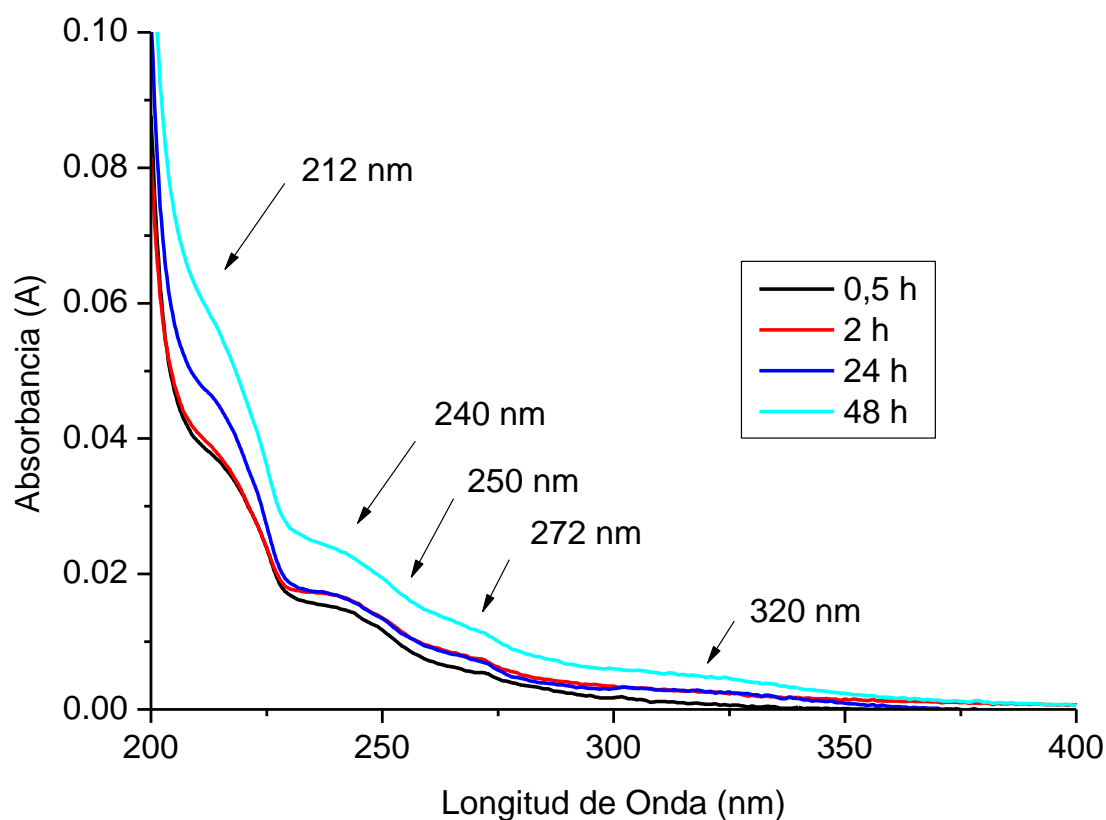


Figura 4.11 -. Espectros UV-Vis de los productos de migración en agua a 60 °C a lo largo del tiempo.

En la figura Fig. 4.12 se muestra la evolución temporal de la absorbancia a 212-216 nm. Se observa que la evolución es muy rápida en los primeros minutos y que luego se frena, aunque no deja de crecer, esto es, no muestra una tendencia a alcanzar el equilibrio.

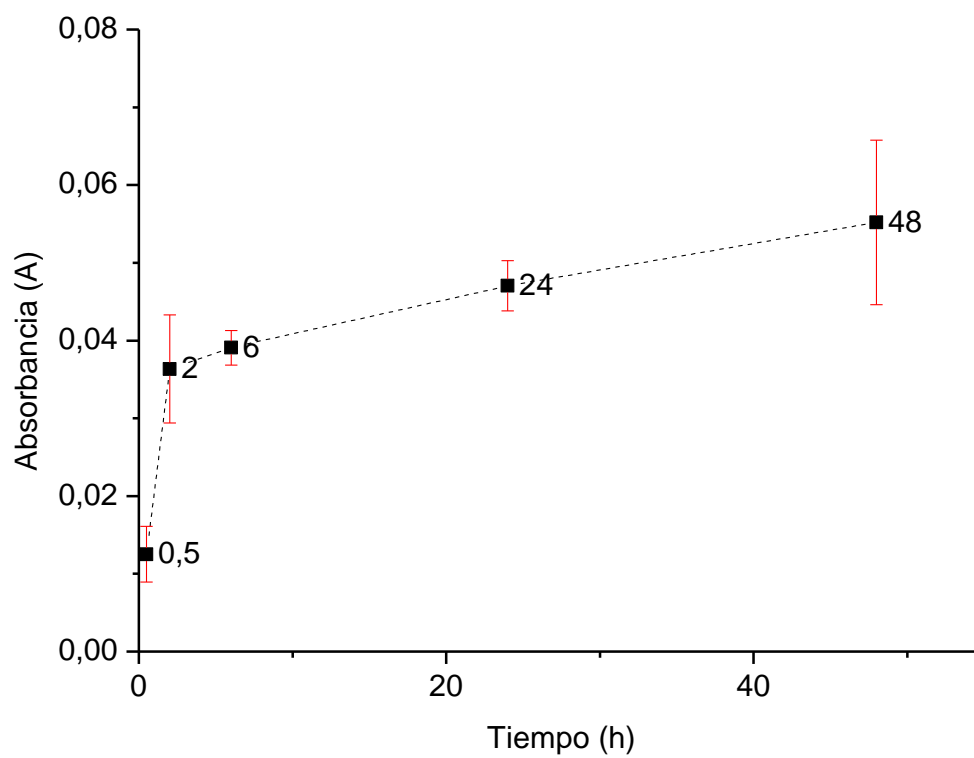


Figura 4.12 -. Absorbancia del agua a 212 nm a lo largo del tiempo a 60 °C.

4.1.4 MIGRACIÓN EN MEDIO BÁSICO

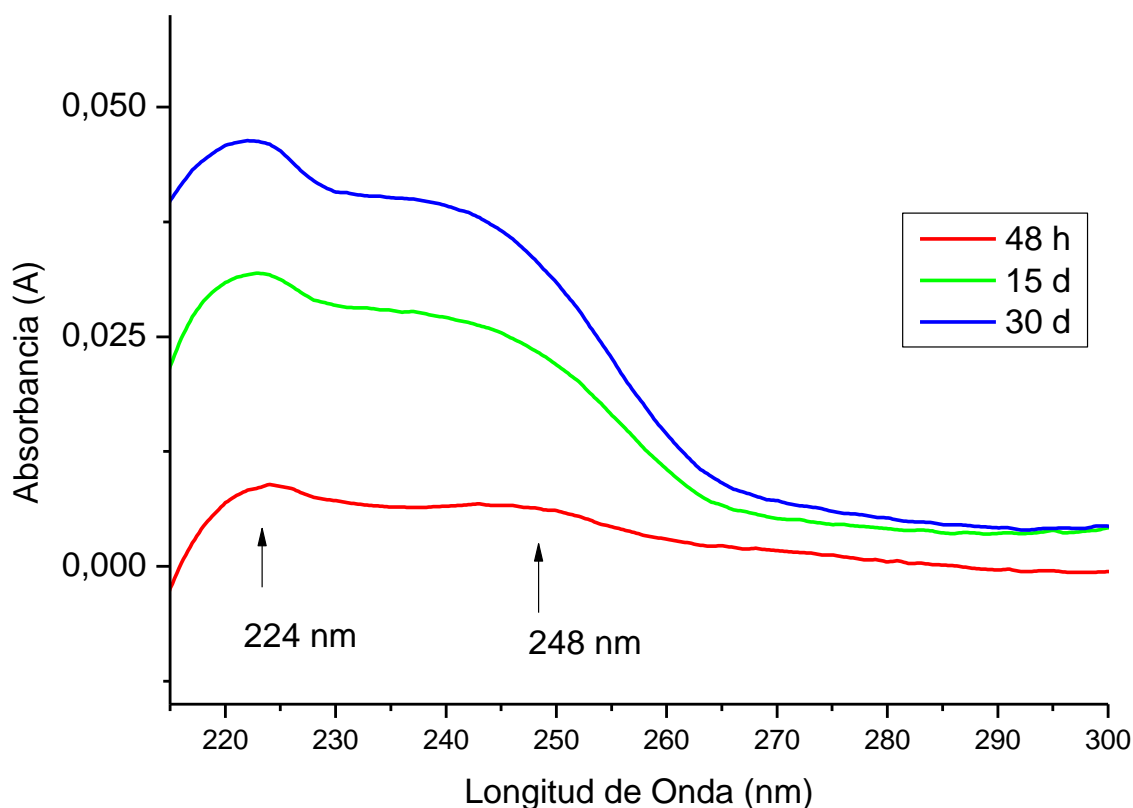


Figura 4.13 -. Espectros UV de los productos de migración en NaOH a 40 °C a lo largo del tiempo

El comportamiento en medio básico es esencialmente análogo al observado en agua, aunque los espectros son diferentes. Aparecen bandas de absorción centradas inicialmente a 248 y 224 nm, que podríamos asignar a dímeros y otros productos de condensación de ácido láctico y el espectro evoluciona con el tiempo, desplazándose los máximos a menor longitud de onda y aumentando la importancia relativa de la banda a baja longitud de onda.

Ese cambio en los espectros podría explicarse suponiendo que se forman y migran inicialmente oligómeros que sufren hidrólisis para dar especies de menor tamaño. Tampoco en este caso se observa a 40 °C la formación de la banda a 212 nm característica de ácido láctico.

A 60 °C en medio básico aparecen dos bandas a 221 y 240 nm que aumentan de intensidad, pero no se desplazan de longitud de onda con el tiempo, como sucedía a 60 °C en agua. Sin embargo, en este caso no se observa la formación de ácido láctico.

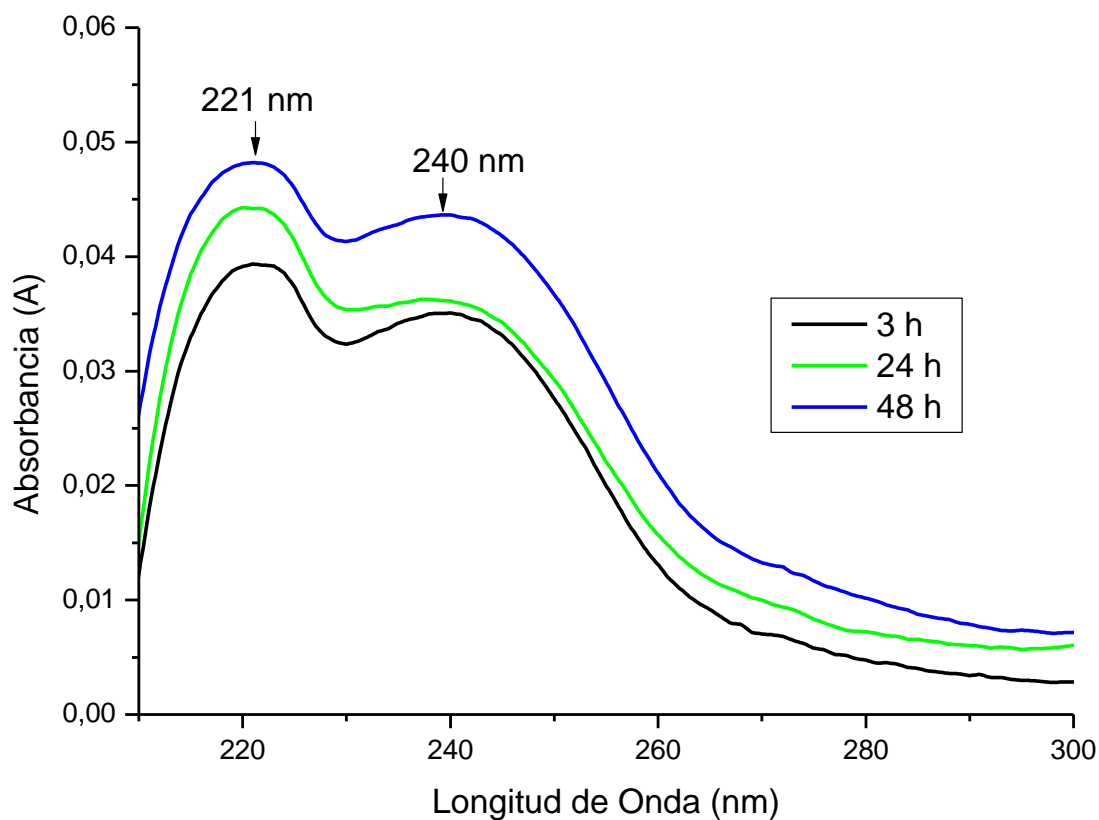


Figura 4.14 -. Espectros UV-Vis de NaOH a 60 °C a lo largo del tiempo

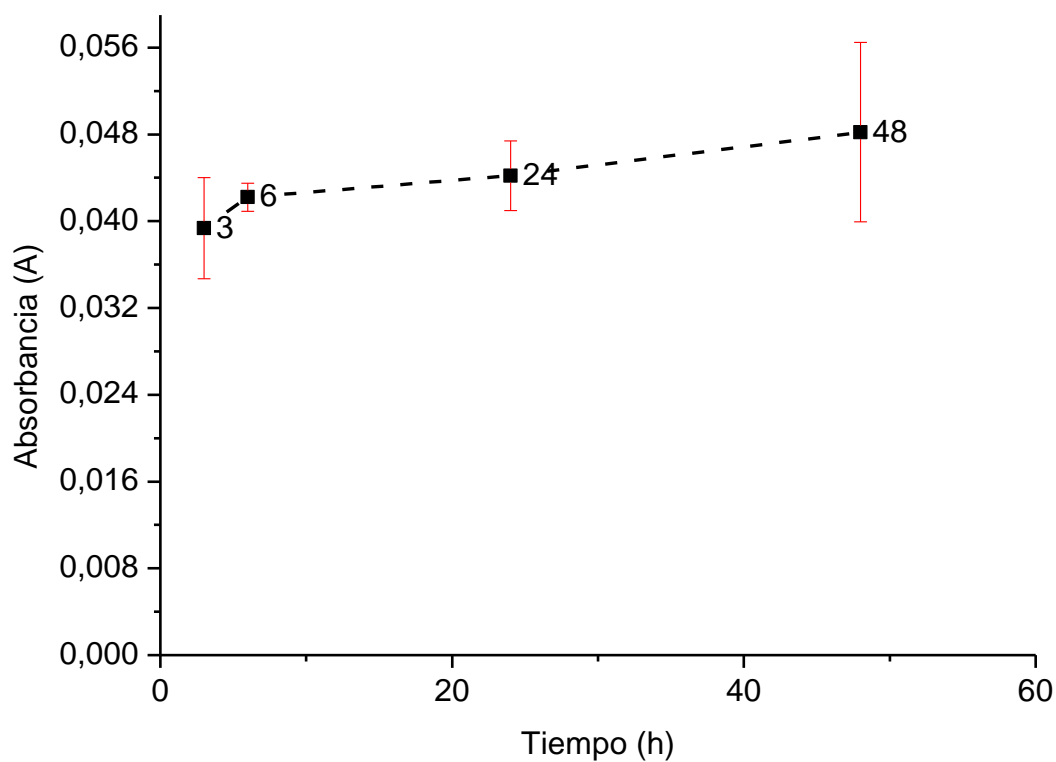
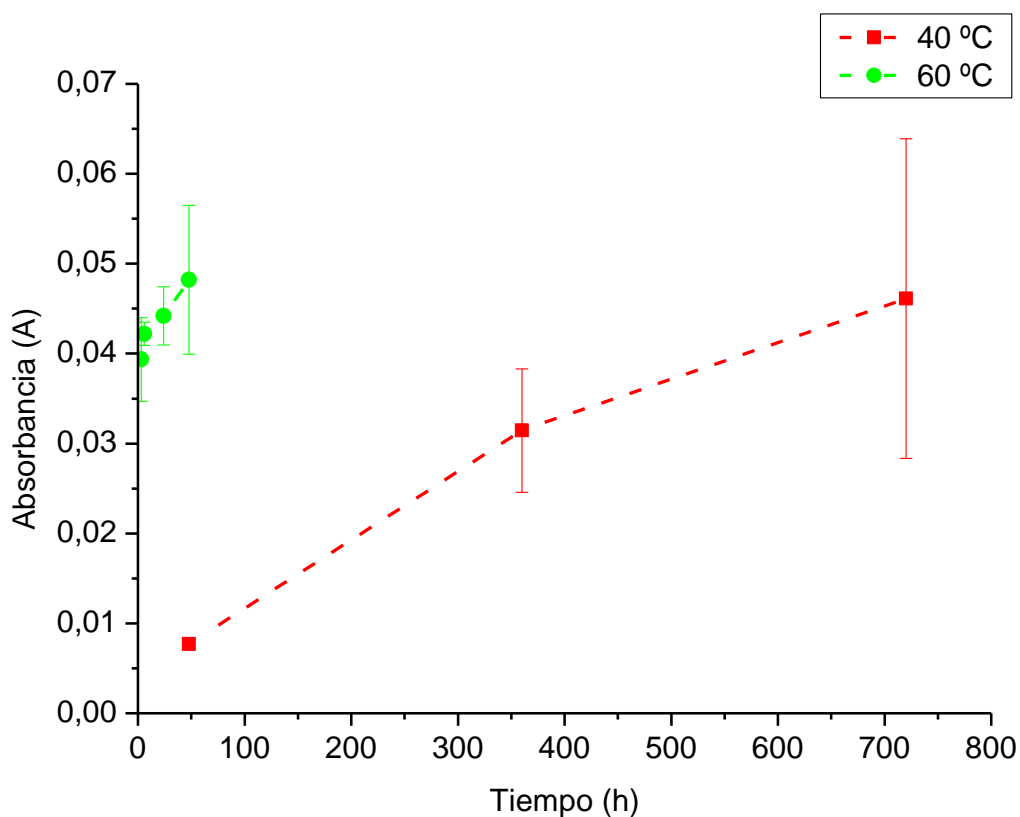


Figura 4.15 -. Evolución temporal de la absorbancia a 221 nm en NaOH a 60 °C.



4.1.5 COMPARACIÓN LA VELOCIDAD DE DEGRADACIÓN EN LOS DOS MEDIOS

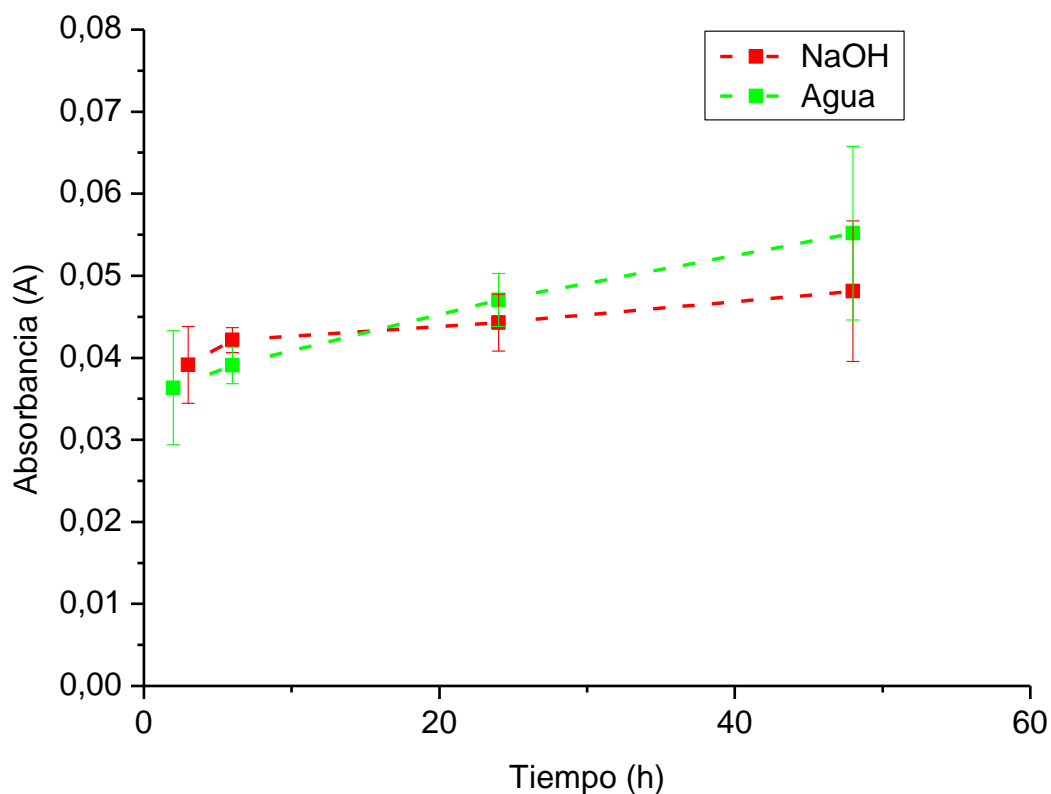


Figura 4.17 -. Evolución temporal de la absorbancia a 216 nm a 60 °C en los dos medios.

En la figura Fig. 4.17 se muestra la evolución temporal de la absorbancia a 216 nm medida a 60 °C tanto en agua como en NaOH. Puede observarse que la cinética es similar en ambos casos, con diferencias similares a las incertidumbres. La única pequeña diferencia es que inicialmente la migración parece más rápida en NaOH, aunque luego parece que crece más en agua. Esto podría indicar que la degradación del PLA por hidrólisis no es catalizada por bases de manera importante.

4.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CAMBIOS DEL PLA EN LOS DIFERENTES MEDIOS

4.2.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Para caracterizar el PLA y comprobar los cambios estructurales que se producen por la degradación del PLA en los diferentes medios a distinta temperatura, se midieron los espectros infrarrojos (FTIR) de los filmes sumergidos mencionados anteriormente y se compararon con el espectro del PLA virgen inicial. Los espectros, medidos por ATR, se encuentran dentro del rango $650 - 4000 \text{ cm}^{-1}$.

En la Figura 4.18 se muestra el espectro inicial (arriba) junto con los espectros medidos tras 48 h a 60°C (abajo) y tras 30 d a 40°C en agua (centro). A primera vista, se podría decir que no se aprecian diferencias significativas en los espectros del PLA tras la inmersión en agua a distinta temperatura. Sin embargo, si se observa detenidamente, aparecen ciertas diferencias que se detallan a continuación.

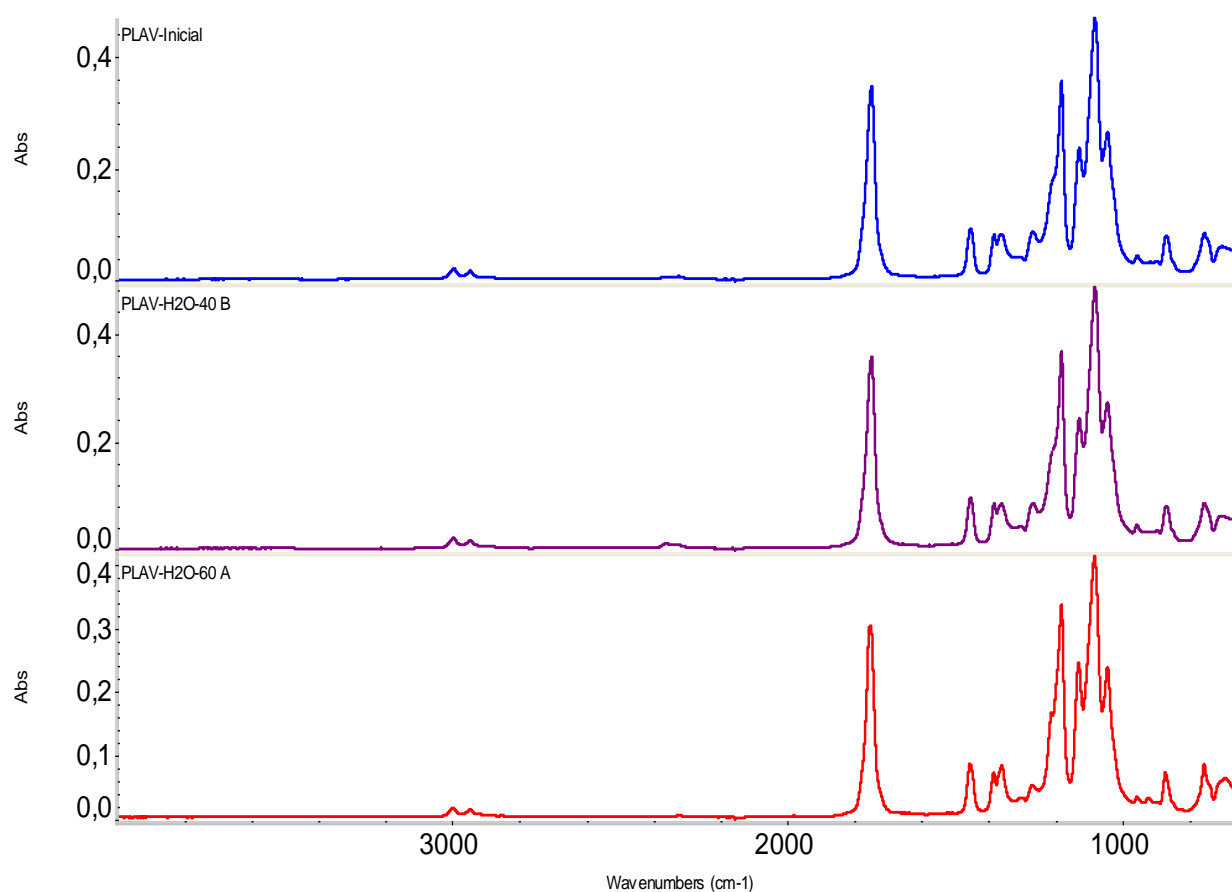


Figura 4.18 -. Espectro FTIR del PLA virgen y del PLA sumergido en agua a 40°C y 60°C

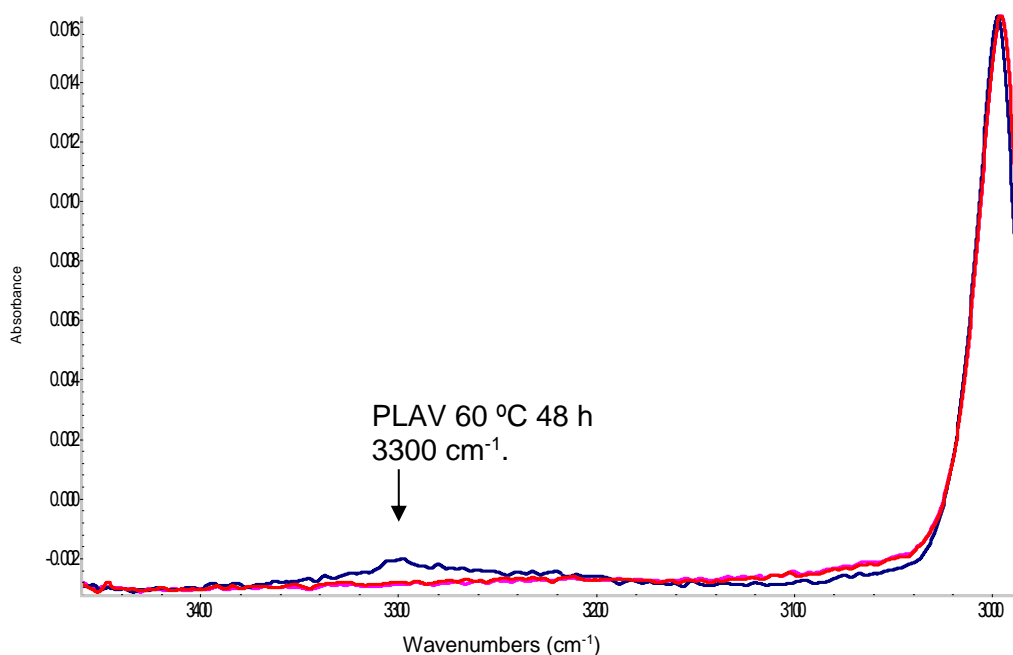


Figura 4.19 -. Espectro FTIR del PLA virgen y del PLA sumergido en agua a 40 y 60 °C. Ampliación de la zona 3000-3500 cm^{-1} .

La Figura 4.19 muestra la ampliación en la zona 3000-3500 cm^{-1} . El espectro medido tras 48 h en agua a 60 °C muestra a 3300 cm^{-1} una banda de absorción característica de las vibraciones de tensión de los enlaces O-H. El incremento de esta banda nos indica que se produce una absorción del agua en el PLA sumergido en ese medio, que no se observa a 40 °C. Es importante porque la absorción de agua es necesaria para que se produzca la hidrólisis del polímero.

A 1747 cm^{-1} aparece un desplazamiento de la banda hacia la izquierda (mayores números de onda) en el espectro del PLA a 60 °C, como se observa en la figura normalizada Fig. 4.20. Esta banda de absorción corresponde a las vibraciones de tensión del enlace C=O. El desplazamiento indica que se ha producido un cambio en la estructura del polímero, concretamente que se ha producido cristalización del PLA. Este cambio era de esperar, ya que en un estudio previo realizado dentro del mismo grupo de investigación por Beltrán y col. (25) se observó un cambio similar, que se explicó como consecuencia de un aumento del orden molecular, esto es, de una cristalización. Asimismo, otros investigadores como Zang y col. (26) obtuvieron resultados parecidos.

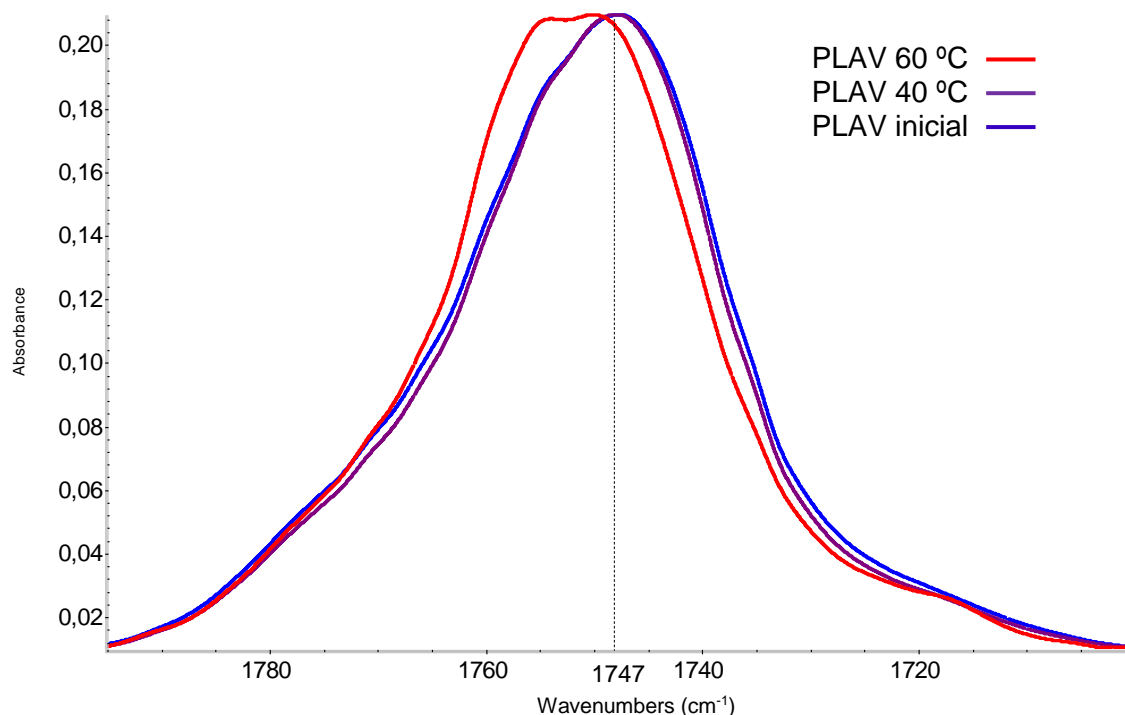


Figura 4.20 -. Espectro FTIR del PLA virgen y del PLA sumergido en agua a 40 y 60 °C [1700-1795 cm^{-1}]

A $921,25 \text{ cm}^{-1}$ aparece una banda de absorción en el PLA sumergido en agua a 60 °C, como se muestra en la Figura 4.21. Además, se produce al mismo tiempo una disminución de la absorción a $955,8 \text{ cm}^{-1}$, banda que se asocia con la fase amorfa (27). Este comportamiento, que no se observa en el PLA sumergido a 40 °C, que tiene un espectro muy similar al del PLA inicial, también se debe a la cristalización del polímero, como fue mostrado por Beltrán y col. Al sumergir el PLA en agua a 60 °C, se produce cristalización que es importante porque se producen cambios en las propiedades ópticas y al formarse una estructura más compacta se reduce considerablemente la permeabilidad. Además, también empeoran las propiedades mecánicas, convirtiendo el PLA en un material frágil y quebradizo.

Los resultados anteriores indican que se produce cristalización, pero también pueden informar sobre qué formas cristalinas se desarrollan. Entre las formas cristalinas conocidas del PLA se encuentran la α , la más común y estable, la β y la γ . Recientemente, se ha descubierto otra forma similar a la α , aunque menos regular, la forma cristalina α' . En seco, la forma cristalina α del PLA se obtiene al calentarse a temperaturas por encima de 120 °C, mientras que la forma α' se obtiene con temperaturas inferiores a 100 °C. Si se calienta entre ambas temperaturas, se obtiene una mezcla de ambas formas cristalinas (27).

Según Beltrán y col. (27), la banda de absorción correspondiente a la forma cristalina α se encuentra a $922,1\text{ cm}^{-1}$ y la banda para α' se encuentra a $920,7\text{ cm}^{-1}$. Por tanto, como la banda de absorción del PLA de este proyecto se encuentra a $921,25\text{ cm}^{-1}$, se puede concluir que este PLA ha desarrollado en agua una mezcla de ambas formas cristalinas.

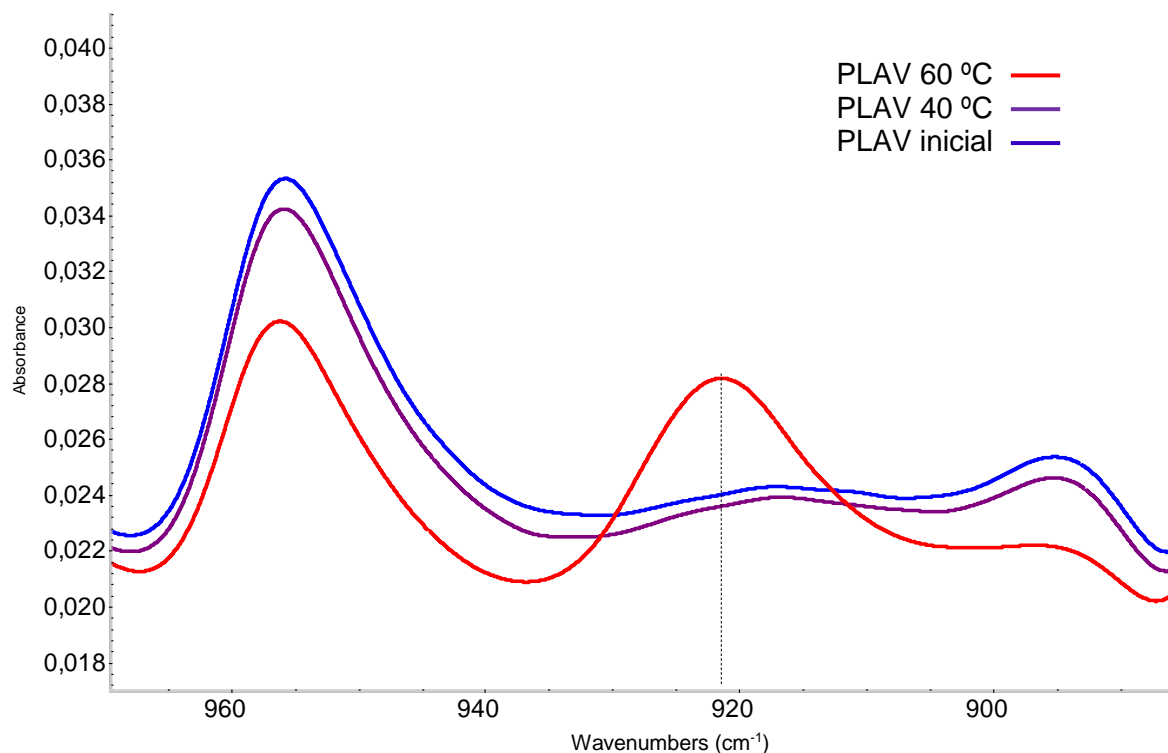


Figura 4.21 -. Espectro FTIR del PLA virgen y del PLA sumergido en agua a 40 y 60 °C [$885\text{-}970\text{ cm}^{-1}$]

Por otro lado, los espectros IR muestran que también se producen cambios en el espectro de PLA sumergido en NaOH. A 60 °C, el PLA sumergido en un medio básico presenta unas bandas similares al espectro del agua a $921,16\text{ cm}^{-1}$ y 956 cm^{-1} , por lo que se puede deducir que se obtiene la misma forma cristalina si se sumerge en agua o en NaOH. Estas bandas se muestran en la siguiente figura (Fig. 4.22).

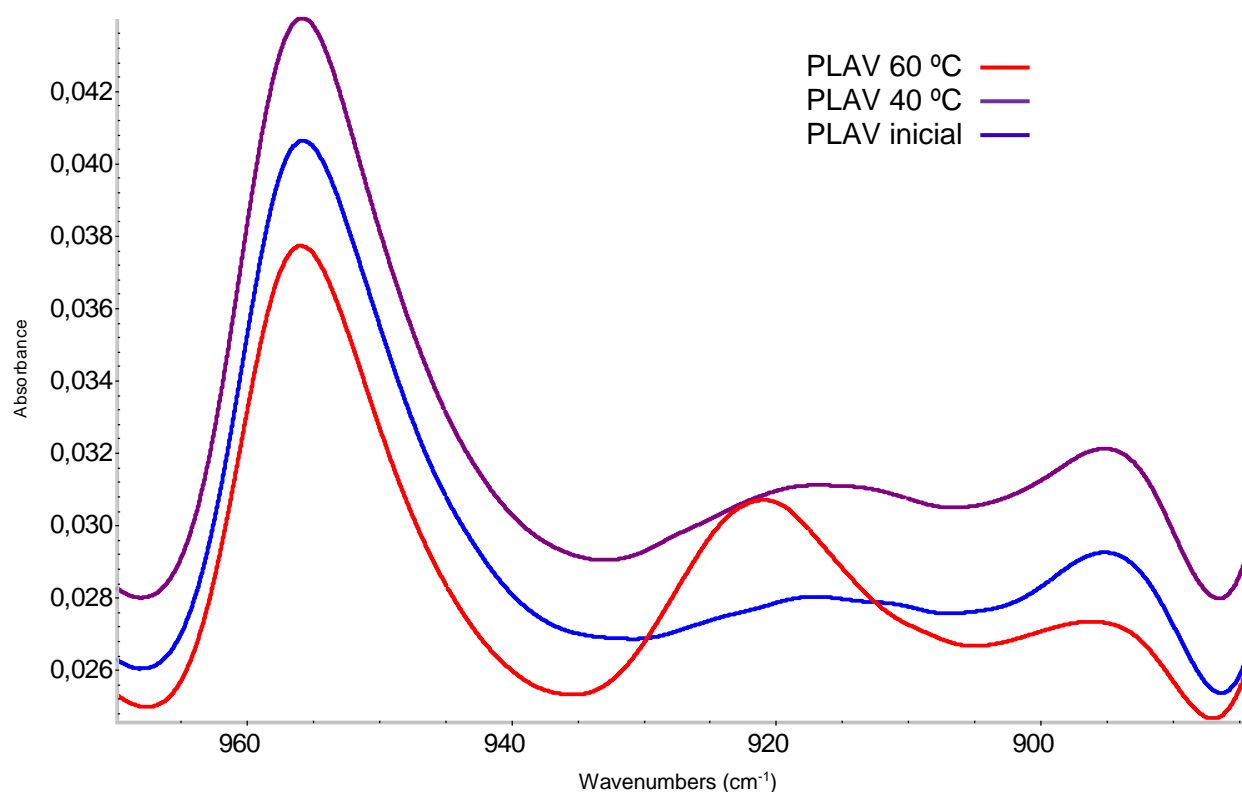


Figura 4.22 -. Espectro FTIR del PLA virgen y del PLA sumergido en NaOH a 40 y 60 °C[885-970cm⁻¹]

A 40 °C, no parece que haya cambios significativos. Aunque los espectros iniciales y tras inmersión a 40 °C no son exactamente iguales, las diferencias son demasiado pequeñas para asegurar que se han producido cambios estructurales. Así pues, es necesario que la temperatura sea igual o superior a T_g para que se produzca el cambio estructural, la cristalización del polímero.

Los espectros IR permiten comparar también los cambios estructurales en los diferentes medios. En las figuras Fig. 4.23 y Fig. 4.24 se comparan los cambios en las dos zonas más interesantes. Los espectros han sido normalizados para poder comparar mejor los cambios. Las variaciones en la zona de tensión de carbonilo C=O indican que el cambio estructural es igual en NaOH que en agua. Las variaciones en la zona de 921 cm⁻¹, indican que los cambios estructurales son ligeramente superiores en NaOH que en agua, aunque la diferencia es pequeña y puede deberse al error experimental. En ambas regiones se observa que los cambios estructurales son más intensos en medio ácido, en una disolución de acético al 3 %. Estos resultados son importantes porque pueden relacionarse con la degradación de PLA en los simulantes de alimentos.

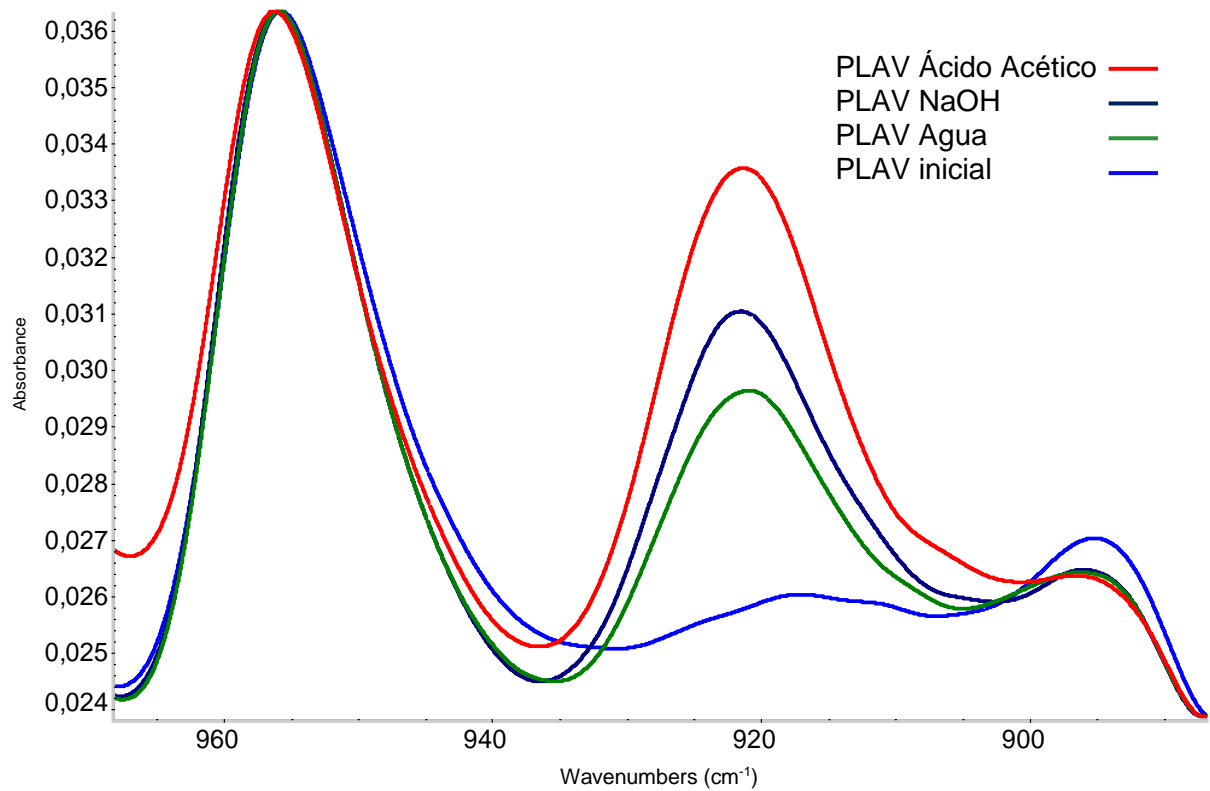


Figura 4.23 -. Espectro FTIR del PLA virgen y del PLA sumergido a 60 °C [885-970 cm^{-1}]

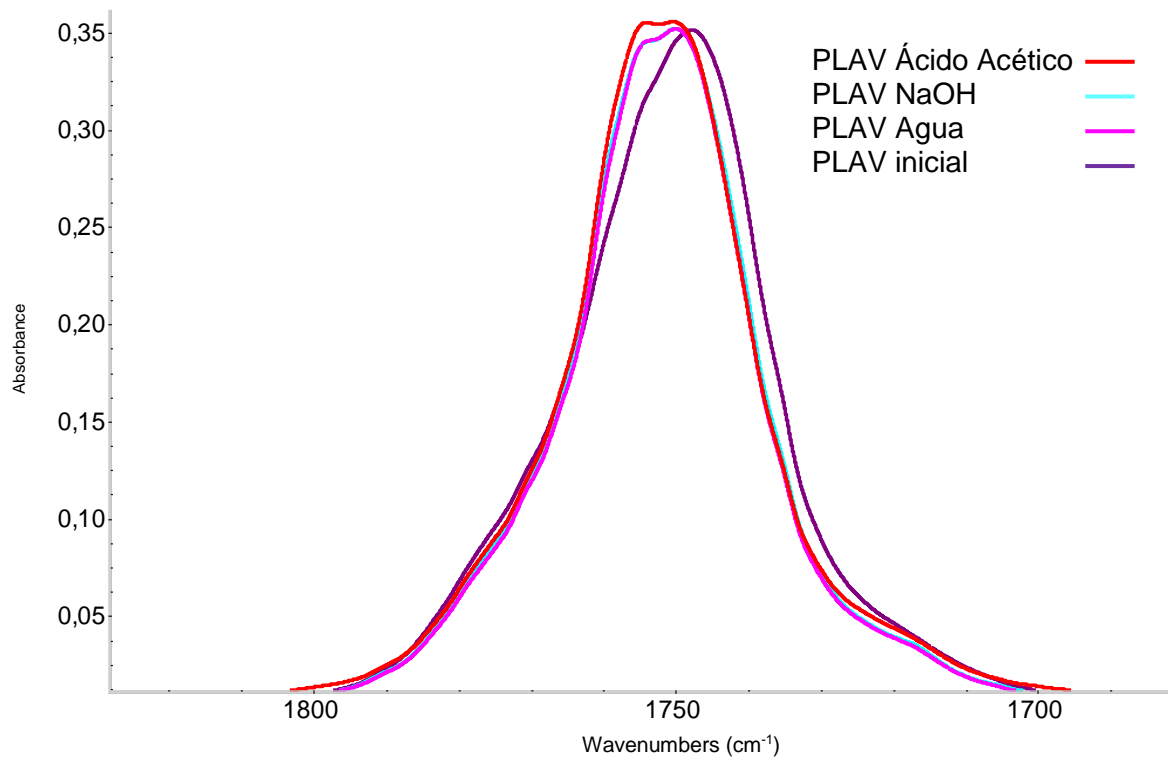


Figura 4.24 -. Espectro FTIR del PLA virgen y del PLA sumergido a 60 °C [1675-1875 cm^{-1}]

En primer lugar, hay que decir que la cristalización de PLA a una temperatura tan baja como 60 °C se relaciona con la presencia de agua y con la degradación hidrolítica. En seco, el PLA no cristaliza por debajo de 80 °C, o lo hace muy lentamente. En cambio, el agua actúa como plastificante, favoreciendo la movilidad de los segmentos moleculares, que es imprescindible para que las moléculas se ordenen en las estructuras cristalinas. Además, lo que es más importante para este trabajo, el agua provoca la hidrólisis, esto es, la rotura de cadenas de polímeros, descendiende el peso molecular promedio, y se forman moléculas más pequeñas que pueden ordenarse más fácilmente. Así, la extensión de la cristalización se puede relacionar con la extensión de la degradación y, por tanto, con la extensión de la migración de productos de degradación al medio.

Resumiendo, los resultados de IR indican que las transformaciones son similares en NaOH y en agua, lo que indica que la degradación del PLA es similar o ligeramente superior en NaOH. Este resultado coincide con las observaciones de los productos de migración por espectroscopia UV, mostrados en el apartado anterior.

Los espectros IR muestran que en medio ácido se producen cambios mayores en la estructura y por tanto una degradación mayor de PLA. Esto indica que los ácidos catalizan la degradación hidrolítica, se forman más moléculas pequeñas y se facilita la cristalización del PLA. Estos datos coinciden con los resultados obtenidos en el grupo de investigación (28), sobre viscosidades intrínsecas del PLA, que indican que la degradación en medios ácidos tiene más importancia que en otros medios, y que es similar en agua y en NaOH.

5 CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

En este apartado se recogen las principales conclusiones que pueden extraerse de este TFG, así como sugerencias para trabajos posteriores.

5.1 CONCLUSIONES

1. Se ha estudiado mediante espectroscopias UV y FTIR la degradación de PLA en dos medios acuosos, agua y disolución de NaOH, y la migración de productos de degradación a los dos medios. Se han investigado dos temperaturas, 40 y 60 °C.
2. Se han caracterizado en ambos medios los espectros UV del ácido láctico y la lactida, dos de los productos de degradación de PLA más importantes. Se ha determinado la recta de calibración para ácido láctico en agua.
3. La espectroscopia UV aporta información útil sobre la naturaleza química de los productos de degradación de PLA que migran al líquido.
4. A 40 °C se forman oligómeros de poli(ácido láctico) que en disolución se van transformando lentamente en oligómeros más pequeños y/o dímeros.
5. A 60 °C en agua se forman desde el principio monómero y oligómeros.
6. Como cabía esperar, la degradación y migración es mucho más rápida a 60 que a 40 °C.
7. La espectroscopia IR muestra que PLA cristaliza a 60 °C. Se forma una mezcla de estructuras cristalinas α y α' .
8. La cristalización a una temperatura tan baja se debe a dos factores. Por una parte, el agua actúa como plastificante, facilitando la reordenación de las moléculas del polímero. Por otra parte, la degradación hidrolítica forma moléculas más pequeñas que pueden cristalizar más fácilmente.
9. Así, los datos de cristalización se pueden relacionar con los de degradación y migración.
10. Los resultados indican que la cristalización y, por tanto, la degradación de PLA, son más importantes en medio ácido que en los otros dos medios, sugiriendo que el ácido cataliza la degradación de PLA.
11. Se han obtenido resultados sobre migración y degradación de PLA virgen que podrán ser comparados en breve con los resultados que se obtengan con PLA reciclado, lo que permitirá estudiar la viabilidad de usar PLA reciclado en envases de alimentos

5.2 TRABAJOS FUTUROS

El análisis de los resultados obtenidos en este proyecto permite proponer algunas líneas de continuación del trabajo, además de comparar el comportamiento del pLA virgen con el del reciclado. Entre ellas se pueden destacar las siguientes.

- Estudiar la degradación de PLA en los diferentes medios mediante otras técnicas diferentes a las aquí empleadas, como pueden ser termogravimetría o calorimetría diferencial de barrido, para comparar y completar el estudio de la degradación.
- Estudiar la cristalización de PLA mediante otras técnicas como difracción de rayos X.
- Analizar los productos migrados empleando técnicas sensibles y que permitan una separación de los productos, como las técnicas basadas en cromatografía.
- Repetir el mismo estudio en otros medios que simulan alimentos, como la disolución de acético o la mezcla agua-etanol que simula alimentos grasos.

6 IMPACTO SOCIAL Y MEDIOAMBIENTAL

En los últimos años, la preocupación por el progresivo agotamiento de las materias primas y por las emisiones de los gases de efecto invernadero y los efectos que puedan causar al cambio climático, han fomentado la implantación de nuevas prácticas más sostenibles con el medio ambiente. Entre dichas prácticas, destaca la producción de los bioplásticos, que se han instalado rápidamente en el mercado convirtiéndose en uno de los pilares clave de la economía sostenible.

Uno de los bioplásticos más prometedores es el PLA, un polímero biodegradable de base biológica derivado del almidón obtenido del maíz. Este plástico se ha instalado progresivamente en la industria del envasado de alimentos, y se espera que en los próximos años pueda sustituir cada vez más a polímeros convencionales basados en petróleo como el PET o PS.

El rápido crecimiento y la innovación en la industria de los bioplásticos han reducido el impacto ambiental de los plásticos convencionales al sustituir la utilización de combustibles fósiles por materias primas de origen natural. Los análisis del ciclo de vida muestran que los plásticos de base biológica producen menos CO₂ en comparación con los plásticos convencionales, dependiendo de la materia prima, el producto y la aplicación (29).

La Comisión de la Unión Europea ha implantado una iniciativa para fomentar el uso de bioplásticos debido a su menor impacto en el carbono (30). La estrategia de crecimiento “Horizonte 2020” contiene los objetivos en materia de empleo, innovación, educación, integración social y clima/energía, entre los que se encuentra la reducción de un 20 por ciento de emisiones de gases de efecto invernadero con respecto a 1990.

El abastecimiento sostenible de materias primas es un requisito para la elaboración de productos más sostenibles. La creciente necesidad de materias primas empleadas en la producción de los bioplásticos de fuentes biológicas puede ocasionar algunos problemas, como la deforestación de áreas protegidas y daños ambientales causados por las malas prácticas agrícolas y el excesivo uso de pesticidas. Mediante códigos de conducta con los proveedores se consigue regular dicho impacto y garantizar que los bioplásticos causen la menor huella posible al medio ambiente.

Además de los beneficios que nos puedan conducir hacia un futuro sostenible, la industria de los bioplásticos tiene el potencial de impactar sobre la economía en Europa en las próximas décadas. Según un reciente análisis de mercado realizado por EuropaBio (31), la industria europea de los bioplásticos podría generar un fuerte crecimiento del empleo, sobre todo en las zonas rurales. En 2013, la industria de los bioplásticos en Europa alcanzó los 23.000 empleos. Este número podría aumentar más de diez veces antes de 2030, con la creación de hasta 300.000 puestos de trabajo en Europa en el sector de los bioplásticos. Para ello, es necesario integrar medidas políticas y económicas que desbloqueen la introducción a gran escala de estos plásticos en el mercado europeo.

Por otro lado, existe un amplio rango de posibilidades para el final del ciclo de vida de los bioplásticos. Entre ellas se encuentran la reutilización, el reciclado mecánico, el reciclado químico y la recuperación de energía. Hoy en día, existen corrientes de reciclado separadas para algunos bioplásticos, como por ejemplo el PE o el PET de base biológica. Las corrientes son realmente las correspondientes al PET y al PE, ya que el bioPE y el bioPET son indistinguibles de los mismos polímeros obtenidos del petróleo. En cambio, no existen corrientes separadas para otros bioplásticos como el PLA. Además, el volumen de los residuos se puede reducir considerablemente gracias al uso de bioplásticos biodegradables que se emplean en ciertas aplicaciones como bolsas o envases de alimentos.

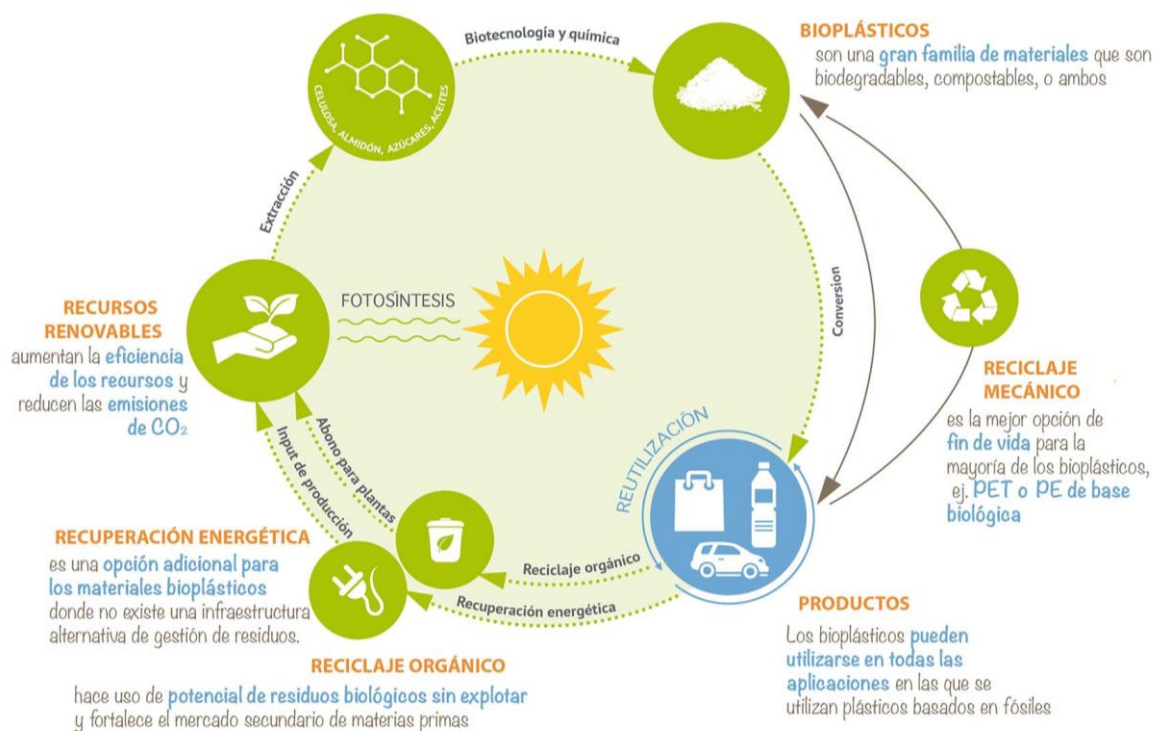


Figura 6.1 -. Ciclo de vida de los bioplásticos (3)

A pesar de que el reciclado mecánico de plásticos es la vía más interesante para la reducción del consumo de materias primas, no siempre es posible su utilización debido a que puede reducir las prestaciones de los plásticos tales como las propiedades mecánicas, las propiedades ópticas, las propiedades de transporte y la estabilidad y la resistencia a la degradación. Por ello, es necesario realizar estudios para comparar las propiedades de los plásticos antes y después del reciclado. En este proyecto se ha contribuido a ese estudio, ya que se ha estudiado la migración y degradación de PLA virgen para poder luego comparar los resultados con los del PLA reciclado.

Dichos estudios incluyen la utilización de diferentes técnicas experimentales, tales como espectroscopía UV-Visible, calorimetría diferencial de barrido, espectrofotometría infrarroja por transformada de Fourier o termogravimetría. Por otro lado, es importante el desarrollo de nuevas técnicas experimentales para dichos ensayos que sean más sencillas y accesibles para todo el mundo. En ese sentido, en este proyecto se ha estudiado la utilidad de la espectroscopía UV-Visible para analizar la migración de productos de degradación desde PLA a posibles alimentos.

7 MEMORIA ECONÓMICA

En este capítulo se detallan los costes estimados de la realización de este proyecto de investigación. En ellos se incluyen los costes relacionados con el personal implicado en el proyecto, las materias primas y el equipo del laboratorio empleado, así como los costes indirectos.

Este proyecto se ha realizado en el Departamento de Ingeniería Química Industrial y del Medio Ambiente de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de la Universidad Politécnica de Madrid. La duración del mismo ha sido de 5 meses, desde septiembre de 2016 hasta enero de 2017.

Los costes del personal se dividen entre los componentes del equipo de trabajo: un alumno de trabajo de fin de grado, un tutor del proyecto y un director del proyecto. Dichos costes se detallan a continuación:

- Alumno de trabajo de fin de grado: El alumno ha trabajado 5 horas al día, lo que supone un total de 25 horas semanales. Si el coste es de 6 €/hora, durante los 5 meses de duración del proyecto, el coste del alumno es:

$$\text{Tiempo} = 25 \text{ h/semana} \times 4 \text{ semanas/mes} \times 5 \text{ meses} = 500 \text{ h}$$

$$\text{Coste final} = 500 \text{ h} \times 6 \text{ €/h} = 3000 \text{ €}$$

- Tutor del proyecto: El tutor ha realizado tanto tareas de apoyo en el laboratorio como de supervisión de los ensayos y pruebas. El tiempo empleado ha sido de 5 horas semanales, a 25 €/hora, por lo que el coste del tutor es:

$$\text{Tiempo} = 5 \text{ h/semana} \times 4 \text{ semanas/mes} \times 5 \text{ meses} = 100 \text{ h}$$

$$\text{Coste final} = 100 \text{ h} \times 25 \text{ €/h} = 2500 \text{ €}$$

- Director de proyecto: El director ha establecido los objetivos del proyecto, las tareas y el análisis realizados. El tiempo empleado ha sido de 2 horas semanales, a 30 €/hora, por lo que el coste del director es:

$$\text{Tiempo} = 2 \text{ h/semana} \times 4 \text{ semanas/mes} \times 5 \text{ meses} = 40 \text{ h}$$

$$\text{Coste final} = 40 \text{ h} \times 30 \text{ €/h} = 1200 \text{ €}$$

Por tanto, el coste total del personal implicado en el proyecto es:

$$\sum \text{Coste total de personal} = 6700 \text{ €}$$

Con respecto al coste derivado de las materias primas, el material de partida principal es el PLA Ingeo Biopolymer 2003D™ cuyo coste es de 100€. Además, se han utilizado otros materiales, reactivos y disolventes disponibles en el laboratorio: hidróxido de sodio, ácido láctico, lactida, acetona, cloroformo, dicromato potásico, ácido sulfúrico, viales de plástico, material de vidrio, poliimida y papel de laboratorio. Todo ello hace un total de 450 €.

El coste total de material utilizado en este proyecto es:

$$\sum \text{Coste total de material} = 550 \text{ €}$$

Para realizar el cálculo de los costes procedentes del equipo del laboratorio, se considera que estos tienen una vida útil de 10 años, lo que equivalen a 20.000 horas de trabajo. La fórmula empleada para calcular dicho coste es la siguiente:

$$\text{Coste de utilización de equipo} = \frac{\text{Coste del equipo}}{\text{Vida útil}} \times \text{horas de uso}$$

En la siguiente tabla, se detallan los costes de equipo resultante:

Tabla 7.1 -. Costes de los equipos del laboratorio

| Equipo | Coste equipo (€) | Vida útil (h) | Horas de uso (h) | Coste utilización equipo (€) |
|---------------------------------|------------------|---------------|------------------|------------------------------|
| Microextrusora | 24.000 € | 20.000 | 5 | 6,00 € |
| Prensa hidráulica | 5.000 € | 20.000 | 30 | 7,50 € |
| Microbalanza | 8.000 € | 20.000 | 30 | 12,00 € |
| Espectrofotómetro FTIR | 23.000 € | 20.000 | 5 | 5,75 € |
| Espectrofotómetro UV-Vis | 11.000 € | 20.000 | 60 | 33,00 € |
| Micrómetro | 1.000 € | 20.000 | 7 | 0,35 € |
| Estufa vacío 40°C | 5.000 € | 20.000 | 2.160 | 540,00 € |
| Estufa 40°C | 1.500 € | 20.000 | 720 | 54,00 € |
| Estufa 60°C | 1.500 € | 20.000 | 72 | 5,40 € |
| Total | | | | 664,00 € |

En la tabla se desglosan los costes del proyecto, donde se incluye los costes indirectos derivados del gasto de agua, electricidad, mantenimiento y otros servicios auxiliares necesarios para la ejecución del proyecto. Estos gastos se consideran el 20 % del coste total del proyecto, que es lo que se aplica ahora a los proyectos en la UPM.

Tabla 7.2 -. Coste total del TFG

| Concepto | Coste (€) |
|---------------------------|------------------|
| Costes de personal | 6.700 € |
| Costes de material | 550 € |
| Costes de equipo | 664 € |
| Costes indirectos | 1.978,5 € |
| Total | 9.892,5 € |

Gráficamente el coste total del trabajo fin de grado es el siguiente:

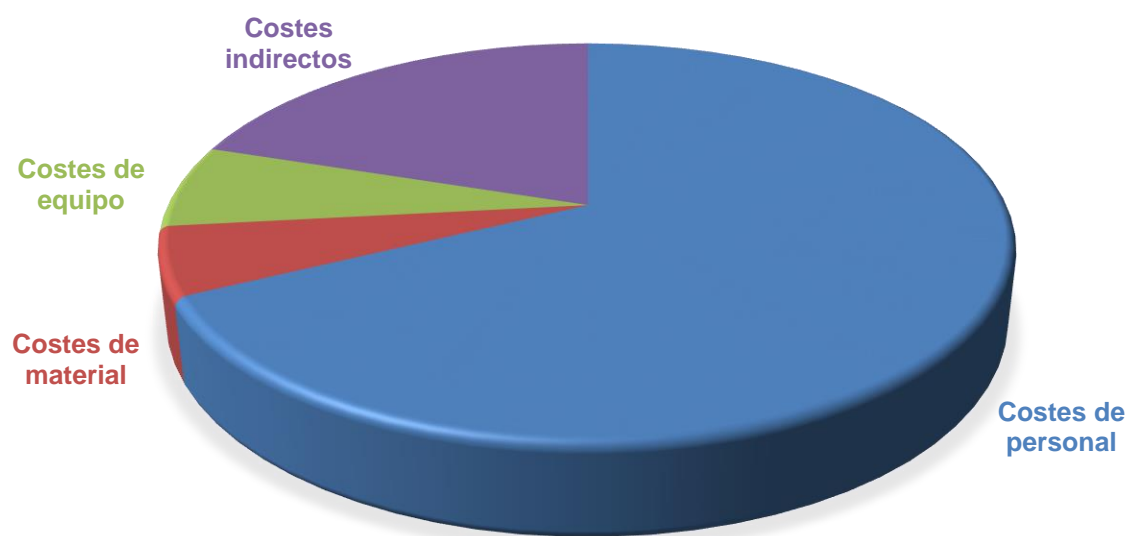


Figura 7.1 -. Gráfico de costes totales de proyecto

8 ESTRUCTURA Y DESARROLLO TEMPORAL DEL PROYECTO

Este proyecto ha tenido una duración total de 5 meses. Las tareas abordadas y la programación temporal se muestran en el siguiente diagrama de Gantt:

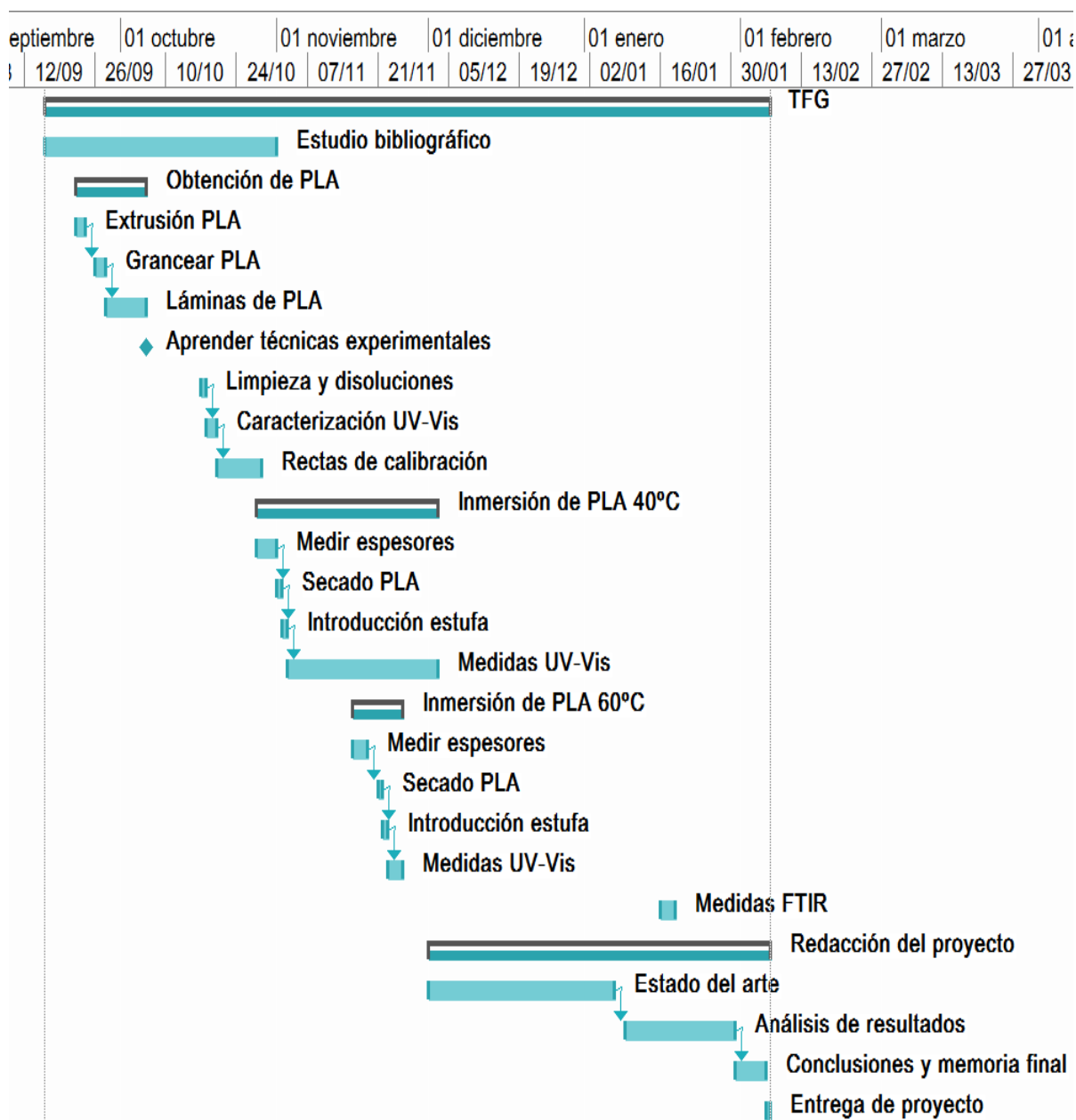


Figura 8.1 -. Diagrama de Gantt

9 REFERENCIAS

1. **Ebnesajjad, S.** *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics: Properties, Processing and Applications*. s.l. : William Andrew, Elsevier, 2013.
2. **F. Aeschelmann, M. Carus.** Bio-based Building Blocks and Polymers in the World-Capacities, Production and Applications: Status Quo and Trends towards 2020. [En línea] 2015. <http://bio-based.eu/markets/>.
3. **European Bioplastics.** Bioplastics: Facts and Figures. [En línea] 2014. <http://www.european-bioplastics.org/>.
4. **Varshney, J. Ahmed, Sunil K.** Polylactides-Chemistry, Properties and Green Packaging Technology: A Review. *International Journal of Food Properties*. 2010, Vol. 14, págs. 37-58.
5. **R. Auras, B. Harte, S. Selke.** An Overview of Polylactides as Packaging Materials. *Macromolecular Bioscience*. 2004, Vol. 4, págs. 835-864.
6. **R. E. Conn, J. J. Kolstad, J. F. Borzelleca, D. S. Dixler, L. J. Filer Jr, B. N. LaDu, Jr y M. W. Pariza.** Safety Assessment of Polylactide (PLA) for Use as a Food-contact Polymer. *Fd Chem. Toxic*. 1995, Vol. 33, págs. 273-283.
7. **M. Mutsuga, Y. Kawamura y K. Tanamoto.** Migration of lactic acid, lactide and oligomers from polylactide food-contact materials. *Food Additives & Contaminants: Part A*. 2008, Vol. 25, págs. 1283-1290.
8. **L. Shen, J. Haufe, M. K. Patel.** Product overview and market projection of emerging bio-based plastics. Utrecht University : Group Science, Technology and Society (STS), Copernicus Institute for Sustainable Development and Innovation, 2009.

9. **M. Hoppe, P. de Voogt, R. Franz.** Identification and quantification of oligomers as potential migrants in plastics food contact materials with a focus in polycondensates - A Review. *Trends in Food Science*. 2016, Vol. 50, págs. 118-130.

10. **V. Siracusaa, P. Rocculib, S. Romanib, M. Dalla Rosa.** Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Trends in Food Science & Technology*. (2008, Vol. 19, págs. 634-643.

11. **G. Scott, D. M Wiles.** Reviews - programmed-life plastics from polyolefins: a new look at sustainability. *Biomacromolecules*. 3. 2001, Vol. 2, pág. 615e622.

12. **ASOBIOCOM.** Asociación Española de Plásticos Biodegradables Compostables. [En línea] 2016. <http://www.asobiocom.es/index.php>.

13. **R. Auras, L. Lim, S. E. M. Selke, H. Tsuji.** Poly(Acid Lactic): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications. [ed.] Domasius Nwabunma Richard F. Grossman. *Polymer Engineering and Technology*. s.l. : Wiley, 2010.

14. **Garlotta, D.** A Literature Review of Poly(Lactic Acid). *Journal of Polymers and the Environment*. 2. 2001, Vol. 9, págs. 63-84.

15. **L. Serna, A. Rodríguez, F. Albán.** Ácido Poliláctico (PLA): Propiedades y Aplicaciones. *Ingeniería y Competitividad*. 1. 2003, Vol. 5, págs. 16-26.

16. **Cranck, J.** The Mathematics of Diffusion. *Clarendon Press*. 2. Oxford : s.n., 1975.

17. **C. D. Hébert, H. D. Giles, J. E. Heath, D. B. Hogan, J. P. Modderman, R. E. Conn.** Toxicity of Lactide in Dogs After 2 and 13 Weeks of Daily Oral Dosing. *Food and Chemical Toxicology*. 1999, Vol. 37, págs. 335-342.

18. **Europea, Diario Oficial de la Unión.** Materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con alimentos. *REGLAMENTO (UE) No 10/2011 DE LA COMISIÓN*. 2011.

19. **Padilla, J. Arias.** Síntesis y caracterización de polímeros conductores basados en anilinas sustituidas y su aplicación en electrocatálisis. *Tesis Doctoral, Universidad de Alicante*. 2007.

20. **A. A. Ismail, F. R. van de Voort, J. Sedman.** Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Principles and Applications. [ed.] J.M.R. Bélanger J.R.J. Paré. *Instrumental Methods in Food Analysis*. s.l. : Elsevier Science B.V., 1997, págs. 93-138.
21. **C.H. Liu, X. H. Ni, Yang Pu, Y. L. Yang, F. Zhou, R. Zuzolo, W. B. Wang, V. Masilamani, A. Rizwan, R.R. Alfano.** Optical Spectroscopic Characteristics of Lactate and Mitochondrion as New Biomarkers in Cancer Diagnosis - Understanding Warburg Effect Optical BiopsyX. [ed.] Stavros G. Demos Robert R. Alfano. 2012, Vol. 8220.
22. **W. Simon, T. Clerc.** Elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos. s.l. : Alhambra, 1980.
23. **G. Ruderman, E. R. Caffarena, I. G. Mogilner, E. J. Tolosa.** Hydrogen Bonding of Carboxylic Acids in Aqueous Solutions - UV Spectroscopy, Viscosity, and Molecular Simulation of Acetic Acid. *Journal of Solution Chemistry*. 10. 1998, Vol. 27.
24. **W. Simon, T. Clerc.** Elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos. s.l. : Alhambra, 1980.
25. **F. R. Beltrán, M. U. de la Orden, V. Lorenzo, E. Pérez, M. L. Cerrada, J. Martínez Urreaga.** Water-induced structural changes in poly(lactic acid) and PLLA-clay nanocomposites. *Polymer*. 2016, Vol. 107, págs. 211-222.
26. **J. Zhang, Y. Duan , H. Sato , H. Tsuji , I. Noda , S. Yan , Y. Ozaki.** Crystal Modifications and Thermal Behavior of Poly(L-lactic acid) Revealed by Infrared Spectroscopy. *Macromolecules*. 19. 2005, Vol. 38, págs. 8012–8021.
27. **F.R. Beltrán, V. Lorenzo, M.U. de la Orden, J. Martínez-Urreaga.** Effect of different mechanical recycling processes on the hydrolytic degradation of poly(L-lactic acid). *Polymer Degradation and Stability*. s.l. : Elsevier Ltd, 2016, Vol. 133, págs. 339-348.
28. **Gordillo, Rodrigo.** *Influencia de los medios hidrolíticos en la degradación PLA empleados en envases para alimentación*. 2016.

29. **S. Madival, R. Auras, S. P. Singh, R. Narayan.** Assessment of the environmental profile of PLA, PET and PS clamshell containers using LCA methodology. *Journal of Cleaner Production*. 2009, Vol. 17, págs. 1183–1194.
30. **Ministerio de Economía, Industria y Competitividad.** Es Horizonte2020. *Portal español del Programa Marco de Investigación e Innovación de la Unión Europea*. [En línea] 2017. <http://www.eshorizonte2020.es/>.
31. **EuropaBio.** Jobs and growth generated by industrial biotechnology in Europe. *The European Association for Bioindustries*. 2016.
32. **P.A.Pawar, Aachal.H.Purwar.** Biodergradable Polymers in Food Packaging. *American Journal of Engineering Research (AJER)*. 2013, Vol. 2, págs. 151-164.

10 ANEXO A

10.1 FICHA TÉCNICA DE PLA



Ingeo™ Biopolymer 2003D Technical Data Sheet

For Fresh Food Packaging and Food Serviceware

Ingeo biopolymer 2003D, a NatureWorks LLC product, is a thermoplastic resin derived from annually renewable resources and is specifically designed for use in fresh food packaging and food serviceware applications. Ingeo biopolymer 2003D is a transparent general purpose extrusion grade that is used naturally or as part of a formulated blend. This is a high molecular weight biopolymer grade that processes easily on conventional extrusion equipment. Extruded roll stock is readily thermoformable. See table at right for properties.

Typical Material & Application Properties ⁽¹⁾

| Physical Properties | Ingeo 2003D | ASTM Method |
|--|-------------|-------------|
| Specific Gravity | 1.24 | D792 |
| MFR, g/10 min (210°C, 2.16kg) | 6 | D1238 |
| Clarity | Transparent | |
| Mechanical Properties | | |
| Tensile Strength @ Break, psi (MPa) | 7,700 (53) | D882 |
| Tensile Yield Strength, psi (MPa) | 8,700 (60) | D882 |
| Tensile Modulus, kpsi (GPa) | 500 (3.5) | D882 |
| Tensile Elongation, % | 6.0 | D882 |
| Notched Izod Impact, ft-lb/in (J/m) | 0.3 (16) | D256 |
| Shrinkage is similar to PET ⁽²⁾ | | |
| Heat Distortion Temperature (°C) | 55 | E2092 |

(1) Typical properties; not to be construed as specifications.

(2) Refer to Ingeo biopolymer Sheet Extrusion Processing Guide

Applications

Potential applications for Ingeo biopolymer 2003D include:

- Dairy containers
- Food serviceware
- Transparent food containers
- Hinged-ware
- Cold drink cups

Processing Information

Ingeo biopolymer 2003D is easily processed on conventional extrusion equipment. The material is stable in the molten state, provided that the drying procedures are followed. More detailed recommendations and processing requirements are found in the Ingeo biopolymer sheet extrusion processing guide, the purging technical data sheet, and the drying and crystallizing processing guide, all of which can be found at www.natureworkslc.com.

Machine Configuration

Ingeo biopolymer 2003D will process on conventional extrusion machinery with the following equipment: General purpose screw with L/D ratios from 24:1 to 32:1 and compression ratio of 2.5:1 to 3:1. Smooth barrels are recommended.

Process Details

Startup and Shutdown

Ingeo biopolymer 2003D is not compatible with a wide variety of commodity resins, and special purging sequences should be followed:

Processing Temperature Profile ⁽¹⁾

| | | |
|---------------------|------------|-------|
| Melt Temperature | 410°F | 210°C |
| Feed Throat | 113°F | 45°C |
| Feed Temperature | 355°F | 180°C |
| Compression Section | 375°F | 190°C |
| Metering Section | 390°F | 200°C |
| Adapter | 390°F | 200°C |
| Die | 375°F | 190°C |
| Screw Speed | 20-100 rpm | |

(1) These are starting points and may need to be optimized.

1. Clean extruder and bring temperatures to steady state with low viscosity, general purpose polystyrene or polypropylene.
2. Vacuum out hopper system to avoid contamination.
3. Introduce Ingeo biopolymers into the extruder at the operating conditions used in Step 1.
4. Once Ingeo biopolymer has purged, reduce barrel temperatures to desired set points.
5. At shutdown, purge machine with high viscosity polystyrene or polypropylene.

Drying

In-line drying may be required. A moisture content of less than 0.025% (250 ppm) is recommended to prevent viscosity degradation. Typical drying conditions for crystallized granules are 2 hours at 195°F (90°C) or to a dew point of -40°F (-40°C), airflow rate of greater than 0.5 cfm/lbs per hour

Ingeo Biopolymer 2003D Technical Data Sheet

of resin throughput. The resin should not be exposed to atmospheric conditions after drying. Keep the package sealed until ready to use and promptly reseal any unused material. Pellets that have been exposed to the atmosphere for extended time periods will require additional drying time. Amorphous regrind must be crystallized prior to drying, to assure efficient and effective drying.

Food Packaging Status**U.S. Status**

On January 3, 2002 FCN 000178 submitted by NatureWorks LLC to FDA became effective. This effective notification is part of list currently maintained on FDA's website at

<http://www.fda.gov/food/ingredientspackaginglabeling/packagingfcs/notifications/default.htm>

This grade of Ingeo biopolymer may therefore be used in food packaging materials and, as such, is a permitted component of such materials pursuant to section 201(s) of the Federal, Drug, and Cosmetic Act, and Parts 182, 184, and 186 of the Food Additive Regulations. All additives and adjuncts contained in the referenced Ingeo biopolymer formulation meet the applicable sections of the Federal Food, Drug, and Cosmetic Act. The finished polymer is approved for all food types and B-H use conditions. We urge all of our customers to perform GMP (Good Manufacturing Procedures) when constructing a package so that it is suitable for the end use.

European Status

This grade of Ingeo biopolymer complies with Plastics Regulation 10/2011 as amended. No SML's for the above referenced grade exist in Plastics Regulation 10/2011 as amended. NatureWorks LLC would like to draw your attention to the fact that the EU- Plastics Regulation 10/2011, which applies to all EU-Member States, includes a limit of 10 mg/dm² of the overall migration from finished plastic articles into food. In accordance with Plastics Regulation 10/2011 the migration should be measured on finished articles placed into contact with the foodstuff or appropriate food simulants for a period and at a temperature which are chosen by reference to the contact conditions in actual use, according to the rules laid down in Plastics Regulation 10/2011.

Please note that it is the responsibility of both the manufacturers of finished food contact articles as well as the industrial food packers to make sure that these articles in their actual use are in compliance with the imposed specific and overall migration requirements.

This grade as supplied meets European Parliament and Council Directive 94/62/EC of 20 December 1994 on

packaging and packaging waste heavy metal content as described in Article 11.

Should you need further clarification, contact NatureWorks LLC.

Bulk Storage Recommendations

The resin silos recommended and used by NatureWorks LLC are designed to maintain dry air in the silo and to be isolated from the outside air. This design would be in contrast to an open, vented to atmosphere system that we understand to be a typical polystyrene resin silo. Key features that are added to a typical (example: polystyrene) resin silo to achieve this objective include a cyclone and rotary valve loading system and some pressure vessel relief valves. The dry air put to the system is sized to the resin flow rate out of the silo. Not too much dry air would be needed and there may be excess instrument air (-30°F dew point) available in the plant to meet the needs for dry air. Our estimate is 10 scfm for a 20,000 lb/hr rate resin usage. Typically, resin manufacturers specify aluminum or stainless steel silos for their own use and avoid epoxy-lined steel.

Ingeo Biopolymer 2003D Technical Data Sheet**Safety and Handling Considerations**

Safety Data Sheets (SDS) for Ingeo biopolymers are available from NatureWorks. SDS's are provided to help customers satisfy their own handling, safety, and disposal needs, and those that may be required by locally applicable health and safety regulations. SDS's are updated regularly; therefore, please request and review the most current SDS's before handling or using any product.

The following comments apply only to Ingeo biopolymers; additives and processing aids used in fabrication and other materials used in finishing steps have their own safe-use profile and must be investigated separately.

Hazards and Handling Precautions

Ingeo biopolymers have a very low degree of toxicity and, under normal conditions of use, should pose no unusual problems from incidental ingestion or eye and skin contact. However, caution is advised when handling, storing, using, or disposing of these resins, and good housekeeping and controlling of dusts are necessary for safe handling of product. Pellets or beads may present a slipping hazard.

No other precautions other than clean, body-covering clothing should be needed for handling Ingeo biopolymers. Use gloves with insulation for thermal protection when exposure to the melt is localized. Workers should be protected from the possibility of contact with molten resin during fabrication.

Handling and fabrication of resins can result in the generation of vapors and dusts that may cause irritation to eyes and the upper respiratory tract. In dusty atmospheres, use an approved dust respirator.

Good general ventilation of the polymer processing area is recommended. At temperatures exceeding the polymer melt temperature (typically 175°C), polymer can release fumes, which may contain fragments of the polymer, creating a potential to irritate eyes and mucous membranes. Good general ventilation should be sufficient for most conditions. Local exhaust ventilation is recommended for melt operations. Use safety glasses (or goggles) to prevent exposure to particles, which could cause mechanical injury to the eye. If vapor exposure causes eye discomfort, improve localized fume exhausting methods or use a full-face respirator.

The primary thermal decomposition product of PLA is acetaldehyde, a material also produced during the thermal degradation of PET. Thermal decomposition products also include carbon monoxide and hexanal, all of which exist as gases at normal room conditions. These species are highly flammable, easily ignited by spark or flame, and can also

auto ignite. For polyesters such as PLA, thermal decomposition producing flammable vapors containing acetaldehyde and carbon monoxide can occur in almost any process equipment maintaining PLA at high temperature over longer residence times than typically experienced in extruders, fiber spinning lines, injection molding machines, accumulators, pipe lines and adapters. As a rough guideline based upon some practical experience, significant decomposition of PLA will occur if polymer residues are held at temperatures above the melting point for prolonged periods, e.g., in excess of 24 hours at 175°C, although this will vary significantly with temperature.

Combustibility

Ingeo biopolymers will burn. Clear to white smoke is produced when product burns. Toxic fumes are released under conditions of incomplete combustion. Do not permit dust to accumulate. Dust layers can be ignited by spontaneous combustion or other ignition sources. When suspended in air, dust can pose an explosion hazard. Firefighters should wear positive-pressure, self-contained breathing apparatuses and full protective equipment. Water or water fog is the preferred extinguishing medium. Foam, alcohol-resistant foam, carbon dioxide or dry chemicals may also be used. Soak thoroughly with water to cool and prevent re-ignition.

Disposal

DO NOT DUMP INTO ANY SEWERS, ON THE GROUND, OR INTO ANY BODY OF WATER. For unused or uncontaminated material, the preferred option is to recycle into the process otherwise, send to an incinerator or other thermal destruction device. For used or contaminated material, the disposal options remain the same, although additional evaluation is required. Disposal must be in compliance with Federal, State/Provincial, and local laws and regulations.

Environmental Concerns

Generally speaking, lost pellets, while undesirable, are benign in terms of their physical environmental impact, but if ingested by wildlife, they may mechanically cause adverse effects. Spills should be minimized, and they should be cleaned up when they happen. Plastics should not be discarded into the environment.

Product Stewardship

NatureWorks has a fundamental duty to all those that use our products, and for the environment in which we live. This duty is the basis for our Product Stewardship philosophy, by which we assess the health and environmental information on our products and their intended use, and then take

Ingeo Biopolymer 2003D Technical Data Sheet

appropriate steps to protect the environment and the health of our employees and the public.

Customer Notice

NatureWorks encourages its customers and potential users of its products to review their applications from the

standpoint of human health and environmental quality. To help ensure our products are not used in ways for which they were not intended or tested, our personnel will assist customers in dealing with ecological and product safety considerations. Your sales representative can arrange the proper contacts. NatureWorks literature should be consulted prior to the use of the company's products.

NOTICE:

No freedom from infringement of any patent owned by NatureWorks LLC or others is to be inferred. No information in this publication can be considered a suggestion to infringe patents.

The technical information, recommendations and other statements contained in this document are based upon tests or experience that NatureWorks believes are reliable, but the accuracy or completeness of such information is not guaranteed. Many factors beyond NatureWorks control can affect the use and performance of a NatureWorks product in a particular application, including the conditions under which the product is used and the time and environmental conditions in which the product is expected to perform. Since these factors are uniquely within the user's knowledge or control, it is essential that the user evaluate the NatureWorks product to determine whether it is fit for a particular purpose and suitable for the user's method of application. In addition, because use conditions are outside of NatureWorks control and applicable laws may differ from one location to another and may change with time, Customer is solely responsible for determining whether products and the information in this document are appropriate for Customer's use and for ensuring that Customer's workplace, use and disposal practices are in compliance with applicable laws and regulations. NatureWorks LLC assumes no obligation or liability for the information in this document.

NATUREWORKS MAKES NO WARRANTY, EXPRESS OR IMPLIED, REGARDING THE INFORMATION CONTAINED HEREIN OR ITS PRODUCTS, INCLUDING BUT NOT LIMITED TO ANY WARRANTY AS TO ACCURACY OR COMPLETENESS OF INFORMATION, OR ANY IMPLIED WARRANTY OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE.

NOTICE REGARDING PROHIBITED USE RESTRICTIONS: Unless specifically agreed to in writing by NatureWorks, NatureWorks LLC will not knowingly sell or sample any product into any of the following commercial or developmental applications (i) components of or packaging for tobacco products, (ii) components of products intended for human or animal consumption, (iii) any application that is intended for any internal contact with human body fluids or body tissues, (iv) as a critical component in any medical device that supports or sustains human life, (v) in any product that is designed specifically for ingestion or internal use by pregnant women, (vi) in any application designed specifically to promote or interfere with human reproduction, (vii) in microbeads, including those used in personal care/cosmetic applications, or (viii) to manufacture bottles or bottle pre-forms in North America.

For additional information please contact NatureWorks via our [website](#) on the tab called [FAQ's](#) or by clicking [here](#).



15305 Minnetonka Blvd., Minnetonka, MN 55345

10.2 FICHA TÉCNICA ÁCIDO LÁCTICO Y LACTIDA

Ficha de datos de seguridad
según 1907/2006/CE, Artículo 31

Alfa Aesar

página: 1/4
fecha de impresión 20.07.2016
Revisión: 19.07.2016

SECCIÓN 1: Identificación de la sustancia o la mezcla y de la sociedad o la empresa

1.1 Identificador del producto

Nombre comercial: **L-Lactic acid, anhydrous**

Número del artículo: L13242

Número CAS:

79-33-4

Número CE:

201-196-2

1.2 Usos pertinentes identificados de la sustancia o de la mezcla y usos desaconsejados.

Uso identificado: SU24 Investigación y desarrollo científicos

1.3 Datos del proveedor de la ficha de datos de seguridad

Fabricante/distribuidor:

Thermo Fisher (Kandel) GmbH

Zeppelinstr. 7b

76185 Karlsruhe / Germany

Tel: +49 (0) 721 84007 280

Fax: +49 (0) 721 84007 300

Email: tech@alfa.com

www.alfa.com

Área de información: Departamento de seguridad del producto

1.4 Teléfono de emergencia:

Carechem 24: +44 (0) 1235 239 670 (Multi-idioma, el número de emergencia las 24 horas)


Giftinfo: Universität Mainz / Veneno Centro de información Mainz

www.giftinfo.uni-mainz.de Telefon: +49(0)6131/19240


SECCIÓN 2: Identificación de los peligros

2.1 Clasificación de la sustancia o de la mezcla

Clasificación con arreglo al Reglamento (CE) n° 1272/2008

 GHS05 corrosión

Eye Dam. 1 H318 Provoca lesiones oculares graves.

 GHS07

Skin Irrit. 2 H315 Provoca irritación cutánea.

Otros peligros que no conducen a una clasificación No se dispone de información.

2.2 Elementos de la etiqueta

Etiquetado con arreglo al Reglamento (CE) n° 1272/2008 La sustancia se ha clasificado y etiquetado de conformidad con el reglamento CLP.

Pictogramas de peligro



GHS05

Palabra de advertencia Peligro

Indicaciones de peligro

H315 Provoca irritación cutánea.

H318 Provoca lesiones oculares graves.

Consejos de prudencia

P280

P305+P351+P338 EN CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS: Aclarar cuidadosamente con agua durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto, si


le lleva y resulta fácil. Seguir aclarando.


P337+P313 Si persiste la irritación ocular: Consultar a un médico.


Sistema de clasificación:

Valoración HMIS (escala 0-4)

(Sistema de identificación de materiales peligrosos)

HEALTH  Salud (efectos agudos) = 2

FIRE  Inflamabilidad = 1

REACTIVITY  Peligro Físico = 1

2.3 Otros peligros

Resultados de la valoración PBT y mPmB

PBT: No aplicable.

mPmB: No aplicable.

SECCIÓN 3: Composición/información sobre los componentes

3.1 Sustancias

N° CAS Denominación

79-33-4 Ácido L-(+)-láctico

Número(s) de identificación

Número CE: 201-196-2

SECCIÓN 4: Primeros auxilios

4.1 Descripción de los primeros auxilios

En caso de inhalación del producto:

Suministrar aire fresco; eventualmente hacer respiración artificial, calor. Si los trastornos persisten, consultar al médico.

Consultar inmediatamente al médico

En caso de contacto con la piel:

Lavar en seguida con agua y jabón, enjuagando bien.

Consultar inmediatamente al médico

En caso de con los ojos: Enjuagar durante varios minutos los ojos entornados con agua corriente y consultar el médico.

En caso de ingestión: Mandarlo al médico

4.2 Principales síntomas y efectos, agudos y retardados

Provoca irritación cutánea.

Provoca lesiones oculares graves.

4.3 Indicación de toda atención médica y de los tratamientos especiales que deban dispensarse inmediatamente

No existen más datos relevantes disponibles.

ES

(se continua en página 2)

Ficha de datos de seguridad
según 1907/2006/CE, Artículo 31página: 2/4
fecha de impresión 20.07.2016
Revisión: 19.07.2016Nombre comercial: **L-Lactic acid, anhydrous**

(se continua en página 1)

SECCIÓN 5: Medidas de lucha contra incendios**5.1 Medios de extinción****Sustancias extintoras adecuadas:**CO₂, polvo de extinción o chorro de agua chispeante. Combatir incendios mayores con chorro de agua chispeante o espuma resistente al alcohol.**5.2 Peligros específicos derivados de la sustancia o la mezcla**

Si este producto está involucrado en un incendio, el siguiente puede ser liberado:

Monóxido de carbono y dióxido de carbono

5.3 Recomendaciones para el personal de lucha contra incendios**Equipo especial de protección:**

Llevar puesto aparato de protección de respiración independientemente del aire ambiental

Llevar puesto traje de protección completa

SECCIÓN 6: Medidas en caso de vertido accidental**6.1 Precauciones personales, equipo de protección y procedimientos de emergencia**

Llevar puesto equipo de protección. Mantener alejadas las personas sin protección.

Asegurarse de que haya suficiente ventilación.

6.2 Precauciones relativas al medio ambiente: No permitir la liberación de material al medio ambiente sin los correspondientes permisos gubernamentales.**6.3 Métodos y material de contención y de limpieza:** Recoger mecánicamente.**Prevención de riesgos secundarios:** No requiere medidas especiales.**6.4 Referencia a otras secciones**

Las informaciones para una manipulación segura, véase capítulo 13.

Ver capítulo 8 para mayor información sobre el equipo personal de protección.

Para mayor información sobre cómo desechar el producto, ver capítulo 13.

SECCIÓN 7: Manipulación y almacenamiento**7.1 Precauciones para una manipulación segura**

Manipular bajo gas protector seco

Mantener el depósito cerrado de forma estanca

Asegurar suficiente ventilación /aspiración en el puesto de trabajo.

Prevención de incendios y explosiones: No se dispone de información.**7.2 Condiciones de almacenamiento seguro, incluidas posibles incompatibilidades****Almacenaje:****Exigencias con respecto al almacén y los recipientes:** Refrigerar**Normas en caso de un almacenamiento conjunto:**

Mantener alejado de bases fuertes

Proteger del calor.

No almacenar junto con agua.

No almacenar junto con agentes oxidantes.

Indicaciones adicionales sobre las condiciones de almacenamiento:

Almacenarlo bajo gas inerte seco.

El producto es higroscópico.

Mantener el recipiente cerrado herméticamente.

Proteger de la humedad y del agua.

Refrigerar

7.3 Usos específicos finales No existen más datos relevantes disponibles.**SECCIÓN 8: Controles de exposición/protección individual****Instrucciones adicionales sobre el acondicionamiento de instalaciones técnicas:**

Campana extractora para humos químicos de funcionamiento correcto diseñada para productos químicos peligrosos y con una velocidad de extracción de al menos 30 metros por minuto.

8.1 Parámetros de control**Componentes con valores límite admisibles que deben controlarse en el puesto de trabajo:**

El producto no contiene cantidades relevantes de sustancias con valores límite que exijan un control en el puesto de trabajo.

Instrucciones adicionales: Sin datos**8.2 Controles de la exposición****Equipo de protección personal****Medidas generales de protección e higiene**

Son de respetar las medidas regulares de seguridad para el manejo de productos químicos.

Mantener alejado de alimentos, bebidas y forraje.

Quitarse inmediatamente ropa ensuciada o impregnada.

Lavarse las manos antes de las pausas y al final del trabajo.

Evitar el contacto con los ojos y con la piel.

Mantener un entorno ergonómico adecuado de trabajo.

Protección de respiración: Si las concentraciones son elevadas, llevar protección respiratoria.**Aparato de filtro recomendado para aplicación de corta duración.**

Use un respirador con el tipo P100 (EE.UU.) o P3 (EN 143) cartidges como respaldo a los controles de ingeniería. La evaluación de riesgos se debe realizar para determinar si respiradores purificadores de aire son las adecuadas. Sólo equipos de uso probado y aprobado según las normas gubernamentales correspondientes.

Protección de manos:

Antes de cada uso, comprobar el estado de los guantes de seguridad.

La elección del guante adecuado no depende únicamente del material, sino también de otras características de calidad, que pueden variar de un fabricante a otro.

Material de los guantes Caucho nitrílico**Tiempo de penetración del material de los guantes (en minutos)** 480**Espesor del guante** 0.11 mm**Protección de ojos:**

Gafas de protección herméticas

Protección facial

Protección de cuerpo: Ropa de trabajo protectora**SECCIÓN 9: Propiedades físicas y químicas****9.1 Información sobre propiedades físicas y químicas básicas****Datos generales****Aspecto:****Forma:**

Pólvora cristalino

Olor:

Inodoro

Umbral olfativo:

No determinado.

valor pH (10 g/l) a 20 °C:

2,8

Modificación de estado**Punto de fusión /campo de fusión:**

52-54 °C

Punto de ebullición /campo de ebullición:

119 °C (12mm)

Temperatura de sublimación/ inicio de la sublimación: Sin determinar

(se continua en página 3)

ES

Ficha de datos de seguridad
según 1907/2006/CE, Artículo 31página: 3/4
fecha de impresión 20.07.2016
Revisión: 19.07.2016Nombre comercial: **L-Lactic acid, anhydrous**

(se continua en página 2)

| | |
|---|--|
| Punto de inflamación: | > 110 °C |
| Inflamabilidad (sólido, gaseiforme): | No determinado. |
| Temperatura fulminante: | Sin determinar |
| Temperatura de descomposición: | Sin determinar |
| Autoinflamabilidad: | No determinado. |
| Peligro de explosión: | El producto no es explosivo. |
| Límites de explosión: | |
| Inferior: | Sin determinar |
| Superior: | Sin determinar |
| Presión de vapor: | No aplicable. |
| Densidad a 20 °C: | 1,22 g/cm³ |
| Densidad relativa: | No determinado. |
| Densidad de vapor: | No aplicable. |
| Velocidad de evaporación: | No aplicable. |
| Solubilidad en / mezclabilidad con: | |
| Agua: | Soluble |
| Coefficiente de distribución (n-Octano/agua): | No determinado. |
| Viscosidad: | |
| Dinámica: | No aplicable. |
| Cinemática: | No aplicable. |
| 9.2 Información adicional | No existen más datos relevantes disponibles. |

SECCIÓN 10: Estabilidad y reactividad

10.1 Reactividad No se dispone de información.
 10.2 Estabilidad química Estable bajo las condiciones de almacenamiento recomendadas.
 Descomposición térmica / condiciones que deben evitarse: No se descompone con almacenaje y manejo adecuado.
 10.3 Posibilidad de reacciones peligrosas Reacciones con medios de oxidación fuertes
 10.4 Condiciones que deben evitarse No existen más datos relevantes disponibles.
 10.5 Materiales incompatibles:
 Agentes oxidantes
 Bases
 Agua / humedad
 Calor
 10.6 Productos de descomposición peligrosos: Monóxido de carbono y dióxido de carbono

SECCIÓN 11: Información toxicológica

11.1 Información sobre los efectos toxicológicos
 Toxicidad aguda: El Registro de Efectos Tóxicos de Sustancias Químicas (RTECS) incluye datos de toxicidad aguda para esta sustancia.
 Valores LD/LC50 (dosis letal / dosis letal = 50%) relevantes para la clasificación: Sin datos
 Irritación o corrosión: Provoca irritación cutánea.
 Irritación de los ojos o la corrosión: Provoca lesiones oculares graves.
 Sensibilización: No se conoce ningún efecto sensibilizador
 Mutagenicidad en células germinales: No hay efectos conocidos.
 Carcinogenicidad: No hay datos clasificatorios sobre las propiedades carcinógenas de este material de la EPA, IARC, NTP, OSHA o ACGIH.
 Toxicidad para la reproducción: No hay efectos conocidos.
 Específica en determinados órganos del sistema toxicidad - La exposición repetida: No hay efectos conocidos.
 Específica en determinados órganos del sistema toxicidad - exposición única: No hay efectos conocidos.
 Peligro por aspiración: No hay efectos conocidos.
 Toxicidad de subaguda a crónica: No hay efectos conocidos.
 Instrucciones adicionales toxicológicas: Que nosotros sepamos no se conoce totalmente la toxicidad aguda y crónica de esta sustancia.

SECCIÓN 12: Información ecológica

12.1 Toxicidad
 Toxicidad acuática No existen más datos relevantes disponibles.
 12.2 Persistencia y degradabilidad No existen más datos relevantes disponibles.
 12.3 Potencial de bioacumulación No existen más datos relevantes disponibles.
 12.4 Movilidad en el suelo No existen más datos relevantes disponibles.
 Indicaciones medioambientales adicionales:
 Instrucciones generales:
 No permitir que el material sea liberado al medio ambiente sin los permisos gubernamentales apropiados.
 Nivel de riesgo para el agua 1 (autoclaseificación): escasamente peligroso para el agua
 En estado no diluido o no neutralizado, no dejar que se infiltre en aguas subterráneas, aguas superficiales o en alcantarillados.
 Es necesario evitar un contacto con el medio ambiente.
 12.5 Resultados de la valoración PBT y mPmB
 PBT: No aplicable.
 mPmB: No aplicable.
 12.6 Otros efectos adversos No existen más datos relevantes disponibles.

SECCIÓN 13: Consideraciones relativas a la eliminación

13.1 Métodos para el tratamiento de residuos
 Recomendación:
 Entregar a colectores de basura especial o llevar a un depósito de sustancias problemáticas.
 Debe ser sometido a un tratamiento especial conforme a las normativas oficiales.
 Consulte la normativa autonómica, local o nacional para una eliminación apropiada como desecho.
 Embalajes no purificados:
 Recomendación: Eliminación conforme a las disposiciones administrativas.
 Producto de limpieza recomendado: Agua, eventualmente añadiendo productos de limpieza.

SECCIÓN 14: Información relativa al transporte

| | |
|---|---------------|
| Número UN | |
| ADR, ADN, IMDG, IATA | No aplicable |
| 14.2 Designación oficial de transporte de las Naciones Unidas | |
| ADR, ADN, IMDG, IATA | No aplicable |
| 14.3 Clase(s) de peligro para el transporte | |
| ADR, ADN, IMDG, IATA | |
| Clase | No aplicable |
| Grupo de embalaje | |
| ADR, IMDG, IATA | No aplicable |
| 14.5 Peligros para el medio ambiente: | No aplicable. |

(se continua en página 4)

ES

Ficha de datos de seguridad
según 1907/2006/CE, Artículo 31página: 4/4
fecha de impresión 20.07.2016
Revisión: 19.07.2016Nombre comercial: **L-Lactic acid, anhydrous**

(se continua en página 3)

14.6 Precauciones particulares para los usuarios No aplicable.

14.7 Transporte a granel con arreglo al anexo II del Convenio Marpol 73/78 y del Código IBC No aplicable.

"Reglamentación Modelo" de la UNECE: -

SECCIÓN 15: Información reglamentaria

15.1 Reglamentación y legislación en materia de seguridad, salud y medio ambiente específicas para la sustancia o la mezcla

Reglamento nacional:

Indicaciones sobre las limitaciones de trabajo:

Tener en cuenta las limitaciones de empleo para los jóvenes.

Uso restringido a personas técnicamente cualificadas.

Clase de peligro para el agua: CPA 1 (autoclasiificación): poco peligroso para el agua.

Demás disposiciones, limitaciones y decretos prohibitivos

Sustancias altamente preocupantes (SVHC) según REACH (CE) N° 1907/2006. La sustancia no está en la lista.

Deben respetarse las condiciones de restricciones de acuerdo con el artículo 67 y el anexo XVII del Reglamento (CE) n° 1907/2006 (REACH) para la fabricación, comercialización y uso.

No contiene la sustancia.

Anexo XIV del Reglamento REACH (que requieren la autorización para su uso) No contiene la sustancia.

15.2 Evaluación de la seguridad química: Una evaluación de la seguridad química no se ha llevado a cabo.

SECCIÓN 16: Otra información

Los empresarios deben usar esta información sólo como complemento a otras informaciones que puedan reunir y deben enjuiciar de forma independiente la aptitud de esta información para asegurar un uso adecuado y proteger la salud y seguridad de sus empleados. Esta información se suministra sin ninguna garantía y cualquier uso del producto que no esté conforme con la hoja de datos de seguridad del material o en combinación con cualquier otros productos o procesos es responsabilidad del usuario.

Sector que expide la hoja de datos de seguridad: Departamento de Marketing Global

Abreviaturas y acrónimos:

RID: Règlement international concernant le transport des marchandises dangereuses par chemin de fer (Reglamento relativo al Transporte Internacional de Mercancías Peligrosas por Ferrocarril)

IATA-DGR: Dangerous Goods Regulations by the "International Air Transport Association" (IATA)

ICAO: International Civil Aviation Organization

ICAO-TI: Technical Instructions by the "International Civil Aviation Organization" (ICAO)

ADR: Accord européen sur le transport des marchandises dangereuses par Route (Acuerdo Europeo sobre Transporte Internacional de Mercancías Peligrosas por Carretera)

GHS: Globally Harmonized System of Classification and Labeling of Chemicals

EINECS: European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances

CAS: Chemical Abstracts Service (division of the American Chemical Society)

HMIS: Hazardous Materials Identification System (USA)

LC50: Lethal concentration, 50 percent

DL50: dosis letal, 50 por ciento

vPvB: very Persistent and very Bioaccumulative

ACGIH: American Conference of Governmental Industrial Hygienists (USA)

OSHA: Occupational Safety and Health Administration (USA)

NTP: National Toxicology Program (USA)

IARC: International Agency for Research on Cancer

EPA: Environmental Protection Agency (USA)

Skin Irrit. 2: Skin corrosion/irritation, Hazard Category 2

Eye Dam. 1: Serious eye damage/eye irritation, Hazard Category 1

ES



Ficha de datos de seguridad
según 1907/2006/CE, Artículo 31

página: 1/4
fecha de impresión 04.11.2015
Revisión: 30.01.2009

SECCIÓN 1: Identificación de la sustancia o la mezcla y de la sociedad o la empresa

1.1 Identificador del producto

Nombre comercial: **L-Lactide**

Número del artículo: L09031

Número CAS:

4511-42-6

Número CE:

224-832-0

1.2 Usos pertinentes identificados de la sustancia o de la mezcla y usos desaconsejados.

Uso identificado: SU24 Investigación y desarrollo científicos

1.3 Datos del proveedor de la ficha de datos de seguridad

Fabricante/distribuidor:

Thermo Fisher (Kandel) GmbH

Zeppelinstr. 7b

76185 Karlsruhe / Germany

Tel: +49 (0) 721 84007 280

Fax: +49 (0) 721 84007 300

Email: tech@alfa.com

www.alfa.com

www.alfa.com

Área de información: Departamento de seguridad del producto

1.4 Teléfono de emergencia:

Carchem 24: +44 (0) 1235 239 670 (Multi-idioma, el número de emergencia las 24 horas)

Giftnotruf Universität Mainz / Veneno Centro de información Mainz

www.giftno.uni-mainz.de Telefon: +49(0)6131/19240

SECCIÓN 2: Identificación de los peligros

2.1 Clasificación de la sustancia o de la mezcla

Clasificación con arreglo al Reglamento (CE) n° 1272/2008



Eye Irrit. 2 H319 Provoca irritación ocular grave.

STOT SE 3 H335 Puede irritar las vías respiratorias.

Clasificación con arreglo a la Directiva 67/548/CEE o Directiva 1999/45/CE

Xi, Irritante

R36/37: Irrita los ojos y las vías respiratorias.

Indicaciones adicionales sobre los riesgos para personas y el medio ambiente: Nulo

Otros peligros que no conducen a una clasificación No se dispone de información.

2.2 Elementos de la etiqueta

Etiquetado con arreglo al Reglamento (CE) n° 1272/2008 La sustancia se ha clasificado y etiquetado de conformidad con el reglamento CLP.

Pictogramas de peligro



GHS07

Palabra de advertencia Atención

Indicaciones de peligro

H319 Provoca irritación ocular grave.

H335 Puede irritar las vías respiratorias.

Consejos de prudencia

P261 Evitar respirar el polvo/el humo/el gas/la niebla/los vapores/el aerosol.

P280 Llevar guantes/lentes/gafas/máscara de protección.

P305+P351+P338 EN CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS: Aclarar cuidadosamente con agua durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto, si

lleva y resulta fácil. Seguir aclarando.

P304+P340 EN CASO DE INHALACIÓN: Transportar a la persona al aire libre y mantenerla en una posición que le facilite la respiración.

P405 Guardar bajo llave.

P501 Eliminar el contenido o el recipiente conforme a la legislación local/regional/nacional/internacional.

Sistema de clasificación:

Valoración HMIS (escala 0-4)

(Sistema de identificación de materiales peligrosos)

HEALTH Salud (efectos agudos) = 1

FIRE Inflamabilidad = 1

REACTIVITY Peligro Físico = 1

2.3 Otros peligros

Resultados de la valoración PBT y mPmB

PBT: No aplicable.

mPmB: No aplicable.

SECCIÓN 3: Composición/información sobre los componentes

3.1 Sustancias

N° CAS Denominación

4511-42-6 L-Lactide

Número(s) de identificación

Número CE: 224-832-0

SECCIÓN 4: Primeros auxilios

4.1 Descripción de los primeros auxilios

En caso de inhalación del producto:

Suministrar aire fresco, eventualmente hacer respiración artificial, calor. Si los trastornos persisten, consultar al médico.

Consultar inmediatamente al médico

En caso de contacto con la piel:

Lavar en seguida con agua y jabón, enjuagando bien.

Consultar inmediatamente al médico

En caso de con los ojos: Enjuagar durante varios minutos los ojos entornados con agua corriente y consultar al médico.

En caso de ingestión: Mandarlo al médico

4.2 Principales síntomas y efectos, agudos y retardados No existen más datos relevantes disponibles.

(se continua en página 2)

ES

Ficha de datos de seguridad
según 1907/2006/CE, Artículo 31página: 2/4
fecha de impresión 04.11.2015
Revisión: 30.01.2009Nombre comercial: **L-Lactide**

(se continua en página 1)

4.3 Indicación de toda atención médica y de los tratamientos especiales que deban dispensarse inmediatamente
No existen más datos relevantes disponibles.**SECCIÓN 5: Medidas de lucha contra incendios****5.1 Medios de extinción****Sustancias extintoras adecuadas:**CO₂, polvo de extinción o chorro de agua chispeante. Combatir incendios mayores con chorro de agua chispeante o espuma resistente al alcohol.**5.2 Peligros específicos derivados de la sustancia o la mezcla**

Si este producto está involucrado en un incendio, el siguiente puede ser liberado:

Monóxido de carbono y dióxido de carbono

5.3 Recomendaciones para el personal de lucha contra incendios**Equipo especial de protección:**

Llevar puesto aparato de protección de respiración independientemente del aire ambiental

Llevar puesto traje de protección completa

SECCIÓN 6: Medidas en caso de vertido accidental**6.1 Precauciones personales, equipo de protección y procedimientos de emergencia**

Llevar puesto equipo de protección. Mantener alejadas las personas sin protección.

Asegurarse de que haya suficiente ventilación.

6.2 Precauciones relativas al medio ambiente: No permitir la liberación de material al medio ambiente sin los correspondientes permisos gubernamentales.**6.3 Métodos y material de contención y de limpieza:** Asegurar ventilación suficiente.**Prevención de riesgos secundarios:** No requiere medidas especiales.**6.4 Referencia a otras secciones**

Las informaciones para una manipulación segura, véase capítulo 13.

Ver capítulo 8 para mayor información sobre el equipo personal de protección.

Para mayor información sobre cómo desechar el producto, ver capítulo 13.

SECCIÓN 7: Manipulación y almacenamiento**7.1 Precauciones para una manipulación segura**

Manipular bajo gas protector seco

Mantener el depósito cerrado de forma estanca

Almacenar, en envases bien cerrados, en un ambiente seco y fresco.

Asegurar suficiente ventilación /aspiración en el puesto de trabajo.

Prevención de incendios y explosiones: No se dispone de información.**7.2 Condiciones de almacenamiento seguro, incluidas posibles incompatibilidades****Almacenaje:****Exigencias con respecto al almacén y los recipientes:** No requiere medidas especiales.**Normas en caso de un almacenamiento conjunto:**

No almacenar junto con agentes oxidantes.

No almacenar junto con agua.

Indicaciones adicionales sobre las condiciones de almacenamiento:

Almacenarlo bajo gas inerte seco.

Este producto es sensible a la humedad.

Mantener el recipiente cerrado herméticamente.

Almacenarlo en envases bien cerrados en un lugar fresco y seco.

Proteger de la humedad y del agua.

7.3 Usos específicos finales No existen más datos relevantes disponibles.**SECCIÓN 8: Controles de exposición/protección individual****Instrucciones adicionales sobre el acondicionamiento de instalaciones técnicas:**

Campana extractora para humos químicos de funcionamiento correcto diseñada para productos químicos peligrosos y con una velocidad de extracción de al menos 30 metros por minuto.

8.1 Parámetros de control**Componentes con valores límite admisibles que deben controlarse en el puesto de trabajo:** Nulo.**Instrucciones adicionales:** Sin datos**8.2 Controles de la exposición****Equipo de protección personal****Medidas generales de protección e higiene**

Son de respetar las medidas regulares de seguridad para el manejo de productos químicos.

Mantener alejado de alimentos, bebidas y forraje.

Quitarse inmediatamente ropa ensuciada o impregnada.

Lavarse las manos antes de las pausas y al final del trabajo.

Evitar el contacto con los ojos.

Evitar el contacto con los ojos y con la piel.

Mantener un entorno ergonómico adecuado de trabajo.

Protección de respiración: Si las concentraciones son elevadas, llevar protección respiratoria.**Protección de manos:**

Antes de cada uso, comprobar el estado de los guantes de seguridad.

La elección del guante adecuado no depende únicamente del material, sino también de otras características de calidad, que pueden variar de un fabricante a otro.

Material de los guantes Guantes impermeables**Tiempo de penetración del material de los guantes (en minutos)** Sin determinar**Protección de ojos:**

Gafas de protección.

Protección facial

Protección de cuerpo: Ropa de trabajo protectora**SECCIÓN 9: Propiedades físicas y químicas****9.1 Información sobre propiedades físicas y químicas básicas****Datos generales****Aspecto:****Forma:**

Pólvora cristalino

Color:

Blanco

Olor:

Indeterminado

Umbral olfativo:

No determinado.

valor pH (50 g/l) a 20 °C:

3

Modificación de estado**Punto de fusión /campo de fusión:**

95-99 °C

Punto de ebullición /campo de ebullición:

255 °C

Temperatura de sublimación/ inicio de la sublimación: Sin determinar**Punto de inflamación:**

No aplicable.

Inflamabilidad (sólido, gaseiforme):

No determinado.

(se continua en página 3)

ES

Ficha de datos de seguridad
según 1907/2006/CE, Artículo 31página: 3/4
fecha de impresión 04.11.2015
Revisión: 30.01.2009Nombre comercial: **L-Lactide**

(se continúa en página 2)

| | |
|---|--|
| Temperatura fulminante: | Sin determinar |
| Temperatura de descomposición: | Sin determinar |
| Autoinflamabilidad: | No determinado. |
| Peligro de explosión: | El producto no es explosivo. |
| Límites de explosión: | |
| Inferior: | Sin determinar |
| Superior: | Sin determinar |
| Presión de vapor: | No aplicable. |
| Densidad: | No determinado. |
| Densidad relativa: | No determinado. |
| Densidad de vapor: | No aplicable. |
| Velocidad de evaporación: | No aplicable. |
| Solubilidad en / mezclabilidad con: | |
| Agua: | Hidroliza |
| Coefficiente de distribución (n-Octano/agua): | No determinado. |
| Viscosidad: | |
| Dinámica: | No aplicable. |
| Cinemática: | No aplicable. |
| 9.2 Información adicional | No existen más datos relevantes disponibles. |

SECCIÓN 10: Estabilidad y reactividad

10.1 Reactividad No se dispone de información.

10.2 Estabilidad química Estable bajo las condiciones de almacenamiento recomendadas.

Descomposición térmica / condiciones que deben evitarse: No se descompone con almacenaje y manejo adecuado.

10.3 Posibilidad de reacciones peligrosas No se conocen reacciones peligrosas.

10.4 Condiciones que deben evitarse No existen más datos relevantes disponibles.

10.5 Materiales incompatibles:

Agentes oxidantes

Agua / humedad

10.6 Productos de descomposición peligrosos: Monóxido de carbono y dióxido de carbono

SECCIÓN 11: Información toxicológica

11.1 Información sobre los efectos toxicológicos

Toxicidad aguda: No hay efectos conocidos.

Valores LD/LC50 (dosis letal /dosis letal = 50%) relevantes para la clasificación:

Oral LD50 >2000 mg/kg (rat)

Efecto irritante para los ojos moderate unknown mg (rbt)

Irritación o corrosión: No produce irritaciones.

Irritación de los ojos o la corrosión: Provoca irritación ocular grave.

Sensibilización: No se conoce ningún efecto sensibilizador

Mutagenicidad en células germinales: No hay efectos conocidos.

Carcinogenicidad: No hay datos clasificatorios sobre las propiedades carcinógenas de este material de la EPA, IARC, NTP, OSHA o ACGIH.

Toxicidad para la reproducción: No hay efectos conocidos.

Específica en determinados órganos del sistema toxicidad - La exposición repetida: a: No hay efectos conocidos.

Específica en determinados órganos del sistema toxicidad - exposición única: Puede irritar las vías respiratorias.

Peligro por aspiración: No hay efectos conocidos.

Toxicidad de subaguda a crónica: No hay efectos conocidos.

Instrucciones adicionales toxicológicas: Que nosotros sepamos no se conoce totalmente la toxicidad aguda y crónica de esta sustancia.

SECCIÓN 12: Información ecológica

12.1 Toxicidad

Toxicidad acuática No existen más datos relevantes disponibles.

12.2 Persistencia y degradabilidad No existen más datos relevantes disponibles.

12.3 Potencial de bioacumulación No existen más datos relevantes disponibles.

12.4 Movilidad en el suelo No existen más datos relevantes disponibles.

Indicaciones medioambientales adicionales:

Instrucciones generales:

No permitir que el material sea liberado al medio ambiente sin los permisos gubernamentales apropiados.

Nivel de riesgo para el agua 1 (autoclasiificación): escasamente peligroso para el agua

En estado no diluido o no neutralizado, no dejar que se infiltre en aguas subterráneas, aguas superficiales o en alcantarillados.

Es necesario evitar un contacto con el medio ambiente.

12.5 Resultados de la valoración PBT y mPmB

PBT: No aplicable.

mPmB: No aplicable.

12.6 Otros efectos adversos No existen más datos relevantes disponibles.

SECCIÓN 13: Consideraciones relativas a la eliminación

13.1 Métodos para el tratamiento de residuos

Recomendación:

Entregar a colectores de basura especial o llevar a un depósito de sustancias problemáticas.

Debe ser sometido a un tratamiento especial conforme a las normativas oficiales.

Consulte la normativa autonómica, local o nacional para una eliminación apropiada como desecho.

Embalajes no purificados:

Recomendación: Eliminación conforme a las disposiciones administrativas.

SECCIÓN 14: Información relativa al transporte

Número UN

ADR, IMDG, IATA Ninguno

14.2 Designación oficial de transporte de las Naciones Unidas

ADR, IMDG, IATA Ninguno

14.3 Clase(s) de peligro para el transporte

ADR, IMDG, IATA Ninguno

Clase

Grupo de embalaje

ADR, IMDG, IATA Ninguno

14.5 Peligros para el medio ambiente: No aplicable.

14.6 Precauciones particulares para los usuarios No aplicable.

(se continúa en página 4)
ES

Ficha de datos de seguridad
según 1907/2006/CE, Artículo 31página: 4/4
fecha de impresión 04.11.2015
Revisión: 30.01.2009Nombre comercial: **L-Lactide**

(se continúa en página 3)

14.7 Transporte a granel con arreglo al anexo II del Convenio Marpol 73/78 y del Código IBC

No aplicable.

Transporte/datos adicionales:

No se considera un producto peligroso según las disposiciones mencionadas más arriba.

SECCIÓN 15: Información reglamentaria**15.1 Reglamentación y legislación en materia de seguridad, salud y medio ambiente específicas para la sustancia o la mezcla****Reglamento nacional:****Indicaciones sobre las limitaciones de trabajo:**

Tener en cuenta las limitaciones de empleo para los jóvenes.

Uso restringido a personas técnicamente cualificadas.

Clase de peligro para el agua: CPA 1 (autoclasiificación); poco peligroso para el agua.**Demás disposiciones, limitaciones y decretos prohibitivos****Sustancias altamente preocupantes (SVHC) según REACH (CE) N° 1907/2006.** La sustancia no está en la lista.**Deben respetarse las condiciones de restricciones de acuerdo con el artículo 67 y el anexo XVII del Reglamento (CE) n° 1907/2006 (REACH) para la fabricación, comercialización y uso.**

No contiene la sustancia.

Anexo XIV del Reglamento REACH (que requieren la autorización para su uso) No contiene la sustancia.**15.2 Evaluación de la seguridad química:** Una evaluación de la seguridad química no se ha llevado a cabo.**SECCIÓN 16: Otra información**

Los empresarios deben usar esta información sólo como complemento a otras informaciones que puedan reunir y deben enjuiciar de forma independiente la aptitud de esta información para asegurar un uso adecuado y proteger la salud y seguridad de sus empleados. Esta información se suministra sin ninguna garantía y cualquier uso del producto que no esté conforme con la hoja de datos de seguridad del material o en combinación con cualquier otros productos o procesos es responsabilidad del usuario.

Sector que expide la hoja de datos de seguridad: Departamento de Marketing Global**Abreviaturas y acrónimos:**

R.D. Règlement international concernant le transport des marchandises dangereuses par chemin de fer (Reglamento relativo al Transporte Internacional de Mercancías Peligrosas por Ferrocarril)

ATA-DGR: Dangerous Goods Regulations by the "International Air Transport Association" (IATA)

ICAO: International Civil Aviation Organization

ICAO-TI: Technical Instructions by the "International Civil Aviation Organization" (ICAO)

ADR: Accord européen sur le transport des marchandises dangereuses par Route (Acuerdo Europeo sobre Transporte Internacional de Mercancías Peligrosas por Carretera)

IMDG: Código Marítimo Internacional de Mercancías Peligrosas

IATA: International Air Transport Association

GHS: Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals

EINECS: European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances

CAS: Chemical Abstracts Service (division of the American Chemical Society)

HMIS: Hazardous Materials Identification System (USA)

LC50: Lethal concentration, 50 percent

DL50: dosis letal, 50 por ciento

vPvB: very Persistent and very Bioaccumulative

ACGIH: American Conference of Governmental Industrial Hygienists (USA)

OSHA: Occupational Safety and Health Administration (USA)

NTP: National Toxicology Program (USA)

IARC: International Agency for Research on Cancer

EPA: Environmental Protection Agency (USA)

ES

11 ANEXO B

11.1 NORMATIVA

En este anexo se recoge la normativa vigente aplicable en el proyecto:

- Ley 22/2011 de 28 de julio (BOE de 29-07-2011) de residuos y suelos contaminados. De acuerdo al BOE: “Esta Ley tiene por objeto regular la gestión de los residuos impulsando medidas que prevengan su generación y mitiguen los impactos adversos sobre la salud humana y el medio ambiente a su generación y gestión, mejorando la eficiencia en el uso de los recursos. Tiene asimismo como objeto regular el régimen jurídico de los suelos contaminados”.
- Ley 11/1997 de 24 de abril (BOE de 25-04-1997) de envases y residuos de envases. De acuerdo al BOE: “Esta Ley tiene por objeto prevenir y reducir el impacto sobre el medio ambiente de los envases y la gestión de los residuos de envases a lo largo de todo su ciclo de vida”.
- Real Decreto 782/1998 de 30 de abril, por el que se aprueba el reglamento para el desarrollo y ejecución de la Ley 11/1997 de 24 de abril, de envases y residuos de envases.
- Reglamento (CE) 1935/2004 y el Reglamento (CE) 450/2009 de la Comisión (29-05-2009), sobre materiales y objetos activos e inteligentes destinados a entrar en contacto con alimentos.
- Reglamento (CE) 1333/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo (16-12-2008) sobre aditivos alimentarios.
- Ley 31/1995 de 8 de noviembre (BOE de 10-11-1995) de Prevención de Riesgos Laborales. De acuerdo al BOE: “La presente Ley tiene por objeto promover la seguridad y la salud de los trabajadores mediante la aplicación de medidas y el desarrollo de las actividades necesarias para la prevención de riesgos derivados del trabajo”.

- Real Decreto 1316/1989 de 27 de octubre (BOE de 02-11-1989) sobre protección de los trabajadores frente a los riesgos derivados de la exposición al ruido durante el trabajo.
- Real Decreto 773/1997 de 30 de mayo (BOE de 12-06-1997) sobre disposiciones mínimas de seguridad y salud relativas a la utilización por los trabajadores de equipos de protección individual.
- Norma UNE EN 13432 (2001) sobre requisitos de los envases y embalajes valorizables mediante compostaje y biodegradación.

Los laboratorios de química de la Universidad Politécnica de Madrid recogen una serie de normas acerca de la protección de trabajadores y el tratamiento de residuos, que suponen un riesgo derivado de la exposición a sustancias químicas por su manipulación directa y por encontrarse presentes o almacenadas en el laboratorio. Los protocolos de calidad y trabajo en el laboratorio para el personal y servicios están recogidos en el manual “Laboratorios Bajo Control”.



Normas básicas de seguridad en los laboratorios del Dpto. de Ingeniería Química Industrial y del Medio Ambiente

NOMBRE Y APELLIDOS:

Grupo: Nº DE MATRÍCULA:

En el laboratorio existen peligros, especialmente si no se cumplen las normas de seguridad. En ocasiones pueden utilizarse mecheros de gas y otras fuentes de calor, o productos que pueden ser tóxicos o inflamables, por ejemplo, y cuyo manejo puede resultar peligroso para quien trabaja y/o para quienes comparten el laboratorio. Pero los accidentes en general suceden por el manejo inapropiado de productos o equipamiento, y son debidos a cuestiones como que no se siguen las normas de seguridad o de operación de los equipos, no se presta la debida atención o se realizan experimentos no autorizados. Por ello es muy importante trabajar en todo momento de forma responsable, con concentración y precaución, y conocer y cumplir las normas básicas de seguridad que se enuncian a continuación:

1. No se permite realizar experimentos no autorizados por el profesor. Nunca se permite trabajar sólo en el laboratorio.
2. No dejar sin vigilancia ninguna reacción química, incluidos los mecheros encendidos.
3. Siga siempre las instrucciones de seguridad adicionales recogidas en el guión de prácticas, en los envases de los productos, en los equipos y en el laboratorio, así como los consejos y avisos dados por el instructor durante la realización de la práctica.
4. En todo momento deben utilizarse gafas de seguridad de laboratorio. Si el alumno no lleva las suyas, en el laboratorio habrá unas disponibles. Deben evitarse las lentes de contacto, pues pueden agravar algunos accidentes. Especialmente si se manejan solventes orgánicos volátiles, no deben usarse lentes de contacto.
5. En cuanto a la vestimenta, es conveniente llevar la menor cantidad de piel expuesta a posibles salpicaduras. Por ejemplo, se recomienda no llevar sandalias o calzado abierto. La ropa debe ser recogida, sin vuelos, y no deben llevarse pulseras, colgantes o pañuelos de cuello holgados, para reducir el riesgo de enganches que provoquen accidentes. Si la vestimenta no cumple estos criterios, y siempre en general, es muy recomendable utilizar bata de laboratorio (abrochada).

6. El pelo largo debe ir recogido para reducir riesgos.
7. Averigüe desde el primer momento la localización en el laboratorio de las salidas y de los principales elementos de seguridad (ducha, lavajos, extintor...).
8. Está prohibido comer, mascar chicle y beber en el laboratorio (ni siquiera agua).
9. Deben lavarse con agua y jabón las manos después de terminar las prácticas.
10. En la mesa de laboratorio sólo puede estar el material en uso, la calculadora y el cuaderno o el ordenador portátil. Todo lo demás (ropa, mochilas, bolsos, libros, carpetas...) deben situarse en el lugar indicado por los instructores para evitar riesgos.
11. Abra siempre con cuidado y atención los envases de productos químicos. Cierre siempre los envases cuando no se usen. No devuelva los reactivos sobrantes al envase original salvo que lo autorice expresamente el instructor.
12. Nunca huela ni toque los productos químicos, y si se desprenden vapores (y siempre que se le indique) use las vitrinas con extracción de gases. Para manejar productos químicos use guantes, disponibles en el laboratorio.
13. Nunca pipetee con la boca.
14. Tenga especial cuidado al introducir material de vidrio, como pipetas o termómetros, en dispositivos como aspiradores o acopladores. Debe hacerse con cuidado, con lubricación con agua si es posible, manteniendo la mano a 3 cm como máximo del extremo a insertar y sin brusquedades, para evitar roturas que pueden causar cortes o pinchazos.
15. Extreme las precauciones y el cumplimiento de las instrucciones cuando caliente algo o maneje equipamiento que pueda estar caliente. Asegúrese de que está suficientemente frío antes de manejarlo. Jamás caliente un recipiente cerrado.
16. Nunca dirija la parte abierta de un tubo de ensayo hacia sí mismo o hacia los compañeros.
17. Visitas y salidas: está prohibida la entrada en el laboratorio a toda persona ajena al mismo. Avise al instructor si tiene que salir.
18. Al terminar el trabajo, asegúrese de que los aparatos están apagados, de que agua y gases están cerrados y de que todos los materiales están limpios y correctamente recogidos.
19. Todos los residuos se retiran a los contenedores indicados para sólidos y líquidos. Ningún residuo se vierte por la pila.
20. No toque ningún equipo o material presente en el laboratorio que no esté relacionado con el trabajo que se está realizando.
21. Ante cualquier duda o incidente, pregunte o avise al instructor.
22. Si se conoce alergia a algún producto químico que se vaya a utilizar en el laboratorio, debe comunicarse al instructor.

En caso de accidente, avise inmediatamente al instructor y a los compañeros y, además:

1. Si un producto químico cae en la mesa o el suelo, avise, informe de su naturaleza y colabore en la limpieza siguiendo las instrucciones.
2. Si hay contacto en la piel o en el ojo con un producto químico tóxico, irritante o corrosivo, o desconocido, avise y lave con abundante agua. Si es en el ojo no dude en usar la ducha lavaojos. Si el instructor se lo indica, no dude en usar la ducha.
3. En caso de prenderse la ropa o el pelo, de usted o de un compañero, intente apagarlo inmediatamente con agua o un material ignífugo.
4. En caso de rotura de material limpio, por ejemplo de vidrio, recoja inmediatamente los restos con el material adecuado (no con la mano).
5. En caso de otros accidentes, avise y siga las normas y procedimientos de seguridad del centro, que se encontrarán en el laboratorio.

Compromiso de seguridad:

He leído y comprendido la presente normativa, me comprometo a cumplirla y entiendo que en caso de no cumplirla puedo ser expulsado del laboratorio con las consecuencias que eso conlleve para la calificación de la asignatura. Entiendo también que cualquier accidente que pueda ocurrir por incumplimiento de estas normas será responsabilidad de quien incumple la norma.

Firma:

Fdo.: Nombre y apellidos.....

Fecha:/...../.....